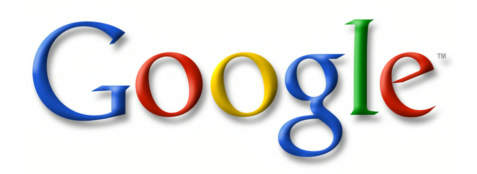


Experimentelle Studien

zum

# rhalten des Sandbodens gegen Superphosphate.

Inaugural-Dissertation

r Erlangung des Grades eines

**Magisters der Landwirthschaft**

verfasst und mit Genehmigung

chverordneten physiko-mathematischen Facultät der Kaiserl. Universität Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

**Arved Thomson,**

cand. oec.

Ordentliche Opponenten:

r. J. Lemberg. — Prof. Dr. C. Schmidt. — Prof. Dr. B. Brunner.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

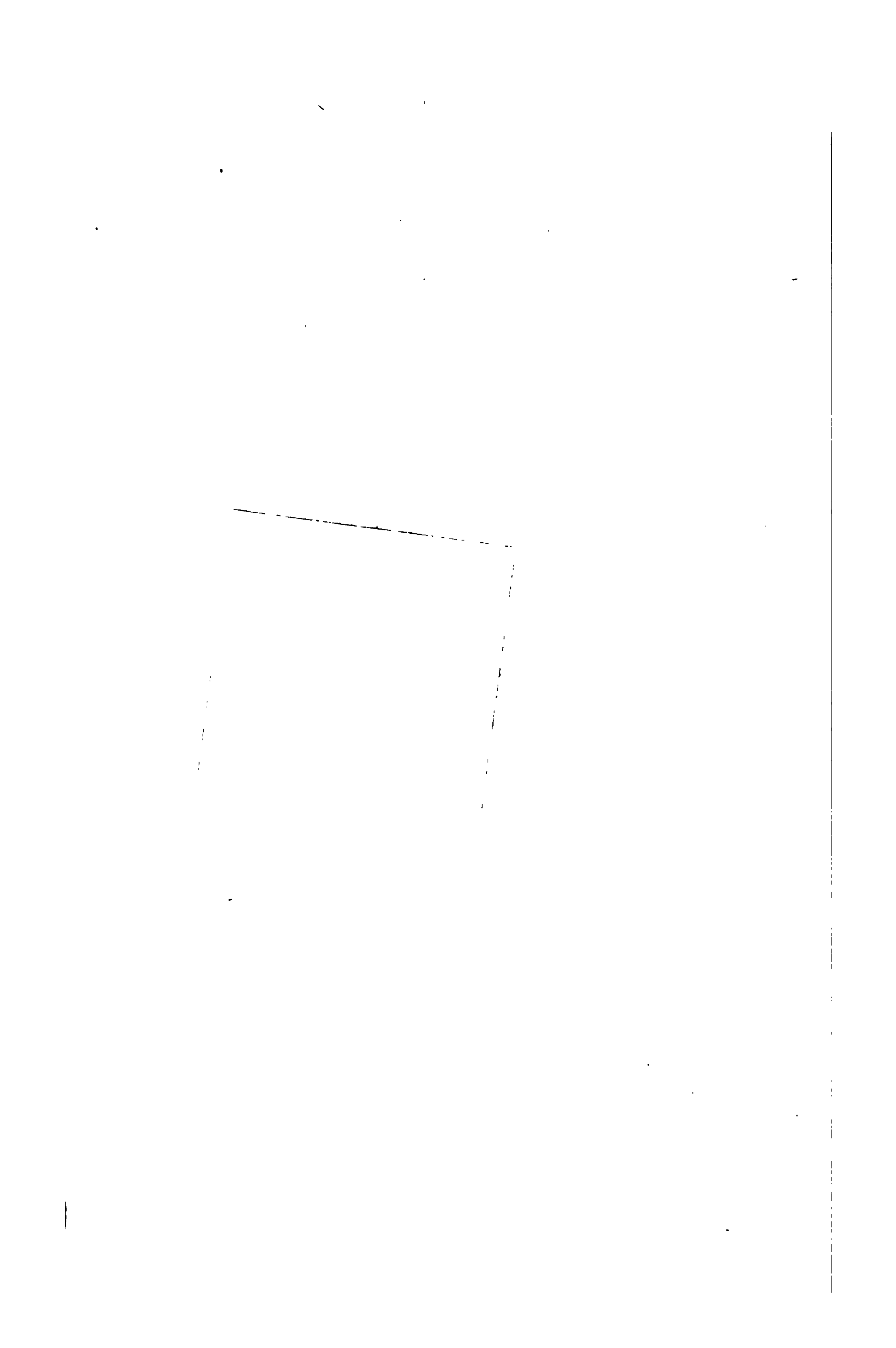
1890.

Gedruckt mit Genehmigung der physiko-mathematischen Facultät.
Dorpat, den 28. November 1889.
Nr. 223. Decan Professor Dr. K. Weihrauch.

Meiner Mutter.

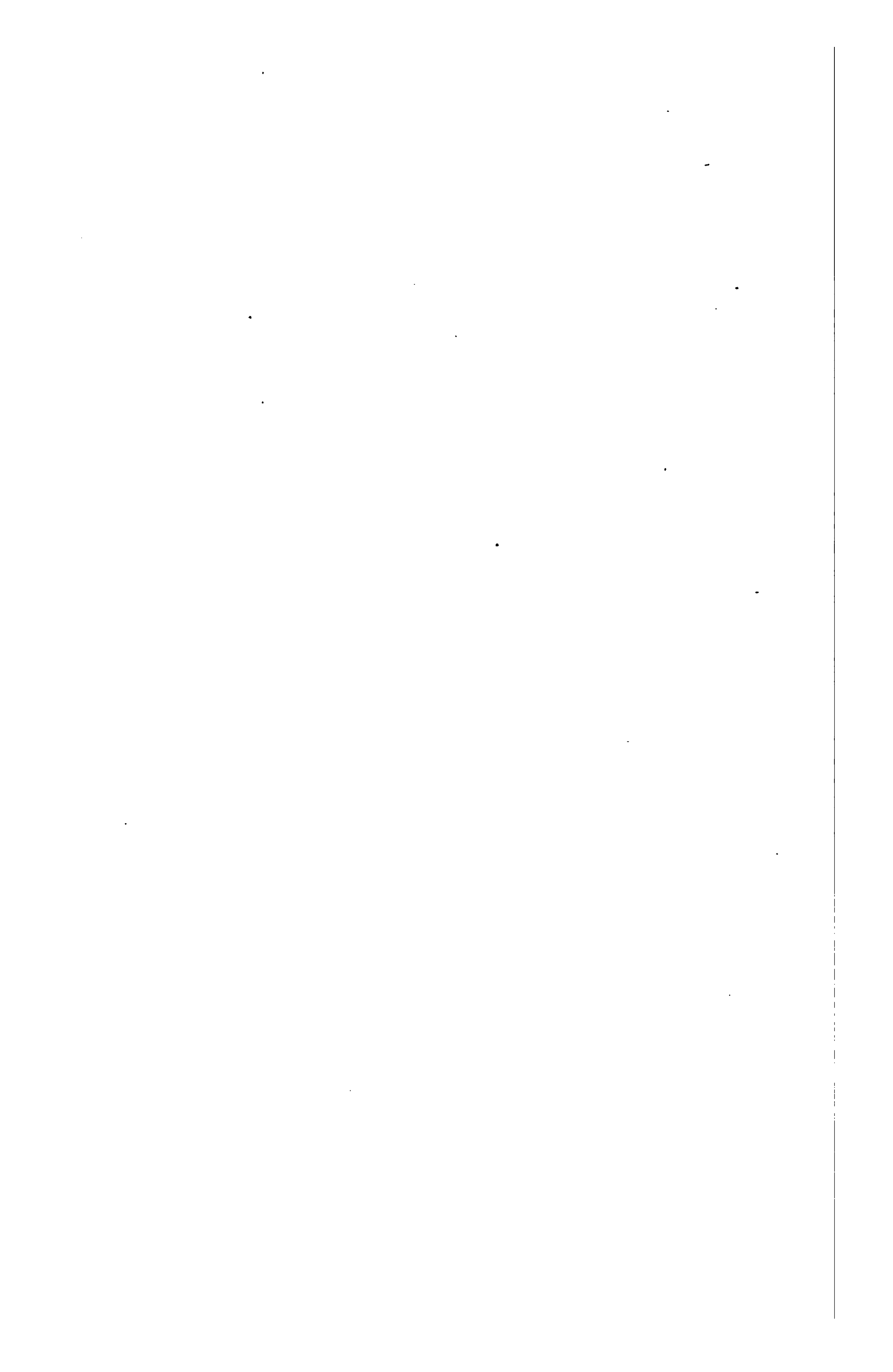
Mit Freuden benutze ich die Gelegenheit, die sich bei Uebergabe vorliegender Abhandlung dem Drucke bietet, um meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Bernhard Brunner, für die lebhafte Anregung zum specielleren Studium der wissenschaftlichen Probleme, für die dabei vielfach erwiesene Hilfe und für die liebevolle Theilnahme, die mir derselbe als bereits mehrjähriger Chef angedeihen lässt, meinen tiefempfundenen Dank auszusprechen.

Meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Dr. C. Schmidt, Dr. K. Weihrauch und Dr. G. Dragendorff danke ich herzlich für das meinen Arbeiten entgegengebrachte Interesse.



# Thesen.

1. Wenn es sich um Phosphorsäuredüngung auf diluvialen Sandböden handelt, sollten vor den Düngungsversuchen Absorptionsversuche ausgeführt werden.
2. Thomasphosphate bieten auf kalkarmen Sandböden eine sicherere Gewähr der Phosphorsäuredüngewirkung als die Superphosphate.
3. Der Ausdruck „bodenlösliche Phosphorsäure" ist durch die Worte „assimilirbare Phosphorsäure" zu ersetzen.
4. Die Samenbeize mittels Kupfervitriols muss genau nach den von Kühn gegebenen Vorschriften vorgenommen werden.
5. Bei der Pferdezucht sollte man in Zukunft ablassen von der Kreuzung der Orientalen mit den Occidentalen.
6. Die Fehler bei der Paarung und die Versäumnisse bei der Aufzucht lassen sich später auf keine Weise wett machen.
7. Die Bezeichnung „Rohfaser" grenzt keine der Cellulosen deutlich ab.
8. Wo der Schwerpunct der Wirthschaft auf der Verarbeitung der landwirthschaftlichen Producte liegt, darf solche nicht als Nebengewerbe bezeichnet werden.



Häufig genug ist in der landwirthschaftlichen Praxis die schlimme Erfahrung gemacht worden, dass eine Superphosphatdüngung unrentabel war, da sie ganz und gar wirkungslos blieb. Ich möchte mich in dieser Beziehung nur auf P. Wagner[1]) berufen. Er schreibt Folgendes: „Die Erfahrungen der Praxis gehen ohne Ausnahme dahin, dass das Superphosphat auf leichtem kalkarmen Sandboden eine unbefriedigende Wirkung ausübt.“ Solche Erfahrungen zählen im practischen Betriebe nach Legionen und könnten mit Leichtigkeit noch weiter durch Excerpte aus den Jahresberichten für die Agriculturchemie belegt werden. Doch darf ich es wohl mit dem Hinweise auf jene Berichte bewenden lassen.

Es kann als bekannt vorausgesetzt werden, dass die Phosphorsäure zu den Pflanzennährstoffen gehört, die sich bei der Mehrzahl der Böden in ungenügender Menge vorfinden. Letzteres muss natürlich in Beziehung zur intensiven Körnerwirthschaft unserer Zeit gesetzt verstanden werden. Es muss daher das Bestreben eines jeden intensiv wirthschaftenden Landwirths dahin gerichtet sein für genügende Zufuhr dieses Pflanzennährstoffes Sorge zu tragen. Erleichtert wird ihm letztere durch die grosse Zahl der

1) Centralbl. f. Agriculturchemie, VIII. Jahrg. 1879, pag. 517.

zu seiner Verfügung stehenden phosphorsäurehaltigen Düngemittel, unter denen es im Einzelfalle je nach dem Pflanzen- und Bodenbedürfniss richtig auszuwählen gilt.

Entscheidet sich der Landwirth für das sehr leicht lösliche Superphosphat, so muss ihm auch bekannt sein, dass sein Boden nicht der Anwesenheit anderer Nährstoffe, die bei solcher Düngung noch eine besondere Rolle im Boden spielen, ermangelt. Damit möge die Erscheinung der Bindung der Phosphorsäure, ihre „Absorption", in der Ackererde angedeutet sein. [1])

Aus der grossen Reihe der wissenschaftlichen Arbeiten ergiebt sich vorwiegend, dass die Phosphorsäure in

---

1) In aller Kürze sollen die Beobachter und Erforscher der Phosphorsäureabsorption wieder in Erinnerung gebracht werden. — Seitdem im Jahre 1850 Thomas Way (The J. of the R. Agric. Soc. of England, Vol. XI, pag. 313) beim Durchfliessen einer Lösung von phosphorsaurem Natron und einer Lösung von Guanoasche in verdünnter Schwefelsäure durch Ackererde den Phosphorsäureverlust derselben beobachtete und Chemismus für diesen Vorgang beanspruchte, hat diese seine Ansicht nach mehrfachem Schwanken Geltung behalten.

Durch ihn, insbesondere aber durch J. von Liebig, dazu angeregt haben dann die Absorptionserscheinung der Phosphorsäure genauer studirt Henneberg und Stohmann [1]), Peters [2]), Heiden [3]), Bretschneider und Küllenberg [4]), Knop [5], Beyer [6]), Hussakowsky [7]) und Biedermann [8]).

(1) Journ. f. Landwirthsch. N. F. Bd. III, 1859, pag. 25; 2) Landw. Vers.-Stat. Bd. II, 1860, pag. 112; 3) Annal. d. Landwirthsch. Monatsbl. Bd. XLI, 1863, pag. 228; 4) Jahresber. f. Agriculturchemie, 8. Jahrg. 1865, pag. 15; 5) Chem. Centralblatt, 1866, pag. 782; 6) Annal. d. Landwirthsch. Monatsbl. Bd. LII, 1868, pag. 104; 7) D. Kreislauf d. Stoffs. Leipzig 1868, I pag. 501; 8) Landw. Vers.-Stat. Bd. XI, 1869, pag. 1).

Ausser diesen eigentlichen Begründern der Absorptionslehre sind noch namhaft zu machen Warrington [1]), Nessler [2]), P. Wagner [3]), Pillitz [4]), Ullik [5]) und A. König [6]).

(1) Journ. f. pract. Chem. Bd. CIV, 1868, pag. 316; 2) Bericht der Versuchsstation zu Karlsruhe, 1870, pag. 109; 3) Journ. f. Landwirthsch. 1871, pag. 89; 4) Zeitschrift f. anal. Chem. 1875, pag. 282; 5) Landw. Vers.-Stat. Bd. XXIII, 1879, pag. 347; 6) Landwirth. Jahrb. Bd. 11, 1882, pag. 1).

der Ackererde fixirt wird, wenn Kalk, Magnesia, Eisenoxyd und Thonerde entweder frei oder in reactionsfähigen Verbindungen Bodenbestandtheile sind.

Steht es also einerseits fest, dass nur gewisse chemische Verbindungen die Phosphorsäure in den Zustand des Gebundenseins überführen, so muss aber andererseits zugegeben werden, dass es bisher der Wissenschaft versagt ist, unzweifelhaft zu entscheiden, wie gross der Antheil einer jeden jener Verbindungen an der Phosphorsäureabsorption im fraglichen Falle ist. Denn die zu diesem Zweck von Peters[1]) empfohlene Methode — beruhend auf der Voraussetzung, dass die phosphorsauren Alkalien des Bodens sich in Wasser leicht lösen, dass die Kalk- und Magnesiaphosphate schwierig in kohlensäurehaltigem Wasser, leicht in verdünnter Essigsäure löslich und die Eisenoxyd- und Thonerdephosphate kaum in verdünnter Essigsäure, leicht aber in concentrirter Salzsäure löslich sind — hat P. Wagner[2]) durch genaue Experimente als vollständig unzuverlässig zurückgewiesen.

Um Einiges zur Lösung dieser verwickelten Verhältnisse beizutragen, sind vorliegende Experimente ausgeführt worden. Meines Erachtens entbehrt auch die Absorptionslehre in Betreff der Phosphorsäure genügend exacter Untersuchungen.

Schon an dieser Stelle folge die kurze Registrirung der von mir angestellten Versuche.

Reiner Seesand wurde zunächst allein auf sein Absorptionsvermögen für Phosphorsäure geprüft, dann derselbe 1) mit einem gewissen Procentsatz an Orthoclas, 2) mit Calciumcarbonat, 3) mit zusammen gefälltem Eisen-

1) Annal. d. Landwirthsch. Monatsbl. Bd. XLIX, 1867, pag. 31.
2) Journ. f. Landwirthsch. 1871, pag. 100.

oxyd- und Thonerdehydrat, 4) mit Calciumcarbonat und Orthoclas und 5) mit Calciumcarbonat und dem Sesquioxydhydratgemenge der Absorptionsprüfung unterworfen. Die eben genannten chemischen Verbindungen wurden in Quantitäten, wie sie in der Natur häufig vorkommen, unter stetem starken Prävaliren des Sandes, um die Sandbodennatur aufrecht zu erhalten, zugemengt.

Die Humussubstanzen sind ausserhalb der Prüfung gelassen, weil sie nach Beobachtungen von Mulder[1]) und Wöhler[2]), sowie nach genaueren Bestimmungen von Th. Dietrich, J. König und Kiesow[3]), E. Simon[4]), Eichhorn[5]) und neuerdings M. Fleischer[6]) lösend und zersetzend auf die Phosphate einwirken.

Da die Absorptionsverbindungen sowohl durch Wasser als auch Salze, die in letzterem gelöst sind, auf dem Wege der Zersetzung resp. des Metamorphismus wieder in Lösung kommen können, so wurde auch der Einfluss von Kochsalz und salpetersaurem Kali auf den Absorptionsvorgang und die Absorptionsproducte genauer zu erkunden gesucht.

Bevor ich die eigenen Versuche in extenso beschreibe, will ich mich bestreben eine möglichst kurze Zusammenstellung der in der Literatur zerstreuten Untersuchungen über die Einwirkung von differenten Salzlösungen auf die Phosphorsäureverbindungen mehrerer Bodenarten zu geben.

---

1) Scheik. d. bouwb. aarde, 1860, I pag. 468 nach Sachsse, Lehrbuch d. Agriculturchemie, 1888 pag. 126; in der deutschen Ausgabe von Müller, 1863, I pag. 443. 2) Chem. Centralblatt, 1856, pag. 478. 3) Jahresber. f. Agriculturchemie, 13—15, Jahrg. I 1870—72, pag. 213. 4) Landw. Vers.-Stat. Bd. XVIII, 1875, pag. 452. 5) Landwirth. Jahrb. Bd. 6, 1877, pag. 957. 6) Landwirth. Jahrb. Bd. 12, 1883 pag. 129.

Justus von Liebig[1]) folgert aus Versuchen, die in dem Löslichmachen von zweibasisch- und dreibasisch-phosphorsaurem Kalk durch verdünnte Lösungen von schwefelsaurem Ammoniak, Chlornatrium und salpetersaurem Natron (ca. 0.2 u. 0.3%) bestanden, dass Wasser, welches eine sehr geringe Menge genannter Salze enthält, fähig ist die Phosphorsäure der phosphorsauren Erdsalze in Lösung überzuführen. Und zwar sollen die Alkalisalze nach Abgabe der Erdphosphate an Ackerkrumestellen, welche nicht mit ihnen gesättigt sind, zum zweiten oder fortgesetzten Male das Vermögen behalten, die nämliche auflösende und verbreitende Wirkung auf die phosphorsauren Erdsalze auszuüben, bis sie gänzlich sich in Kalk- und Bittererdesalze umgesetzt haben. Es bedürfe dann einer Wiederholung der Gabe dieser lösenden Salze, um solche Wirkungen abermals hervorzubringen.

Ferner führt Peters[2]) an: „Da nun die Kochsalzdüngung der Absorptionskraft des Erdbodens entgegenwirkt und lösend auf die absorbirten Stoffe einwirkt, so muss angenommen werden, dass diese Düngung eine grössere Menge von pflanzennährenden Mineralstoffen für den Bedarf der Pflanzen disponibel macht."

Eichhorn[3]) behandelte gleiche Erdmengen mit reinem Wasser und einer 0.1procentigen Chlornatriumlösung. Hierbei wurden folgende Phosphorsäuremengen gelöst (berechnet auf einen Morgen und auf einen Fuss Ackerkrume): durch reines Wasser 36 Pfund, durch 0.1procentige Chlornatriumlösung 27 Pfund.

Weitere Versuche enthält eine Arbeit A. Frank's[4]).

1) Annal. d. Chemie u. Pharmacie, Bd. CVI, 1858, pag. 185. 2) Jahresb. f. Agriculturchemie, 4. Jahrg. 1861—1862, pag. 266. 3) Chem. Ackersmann, 1861, pag. 28. 4) Land. Vers.-Stat. Bd. VIII, 1866, pag. 45.

Frank hat nur qualitativ untersucht, wie sich die Wirkung des Kochsalzes auf die Bodenphosphate verhält.

Als Versuchsvorrichtungen benutzte er Weissblechcylinder von 3—6′ Länge und 3 Zoll lichter Weite, welche von 6 zu 6 oder von 12 zu 12 Zoll mit durch Hähne verschliessbaren Seitentubulaturen versehen waren. Sie wurden mit hauptsächlich thoniger und humoser, aber stets kalkhaltiger Erde gefüllt und dann verschiedenen Behandlungen unterworfen. Zunächst liess Experimentator so lange Wasser durchfliessen, bis die Erde an Salzen so erschöpft war, dass weder Chlor noch Schwefelsäure in dem Extracte nachgewiesen werden konnten. Darauf wurde gefällter, gut ausgewaschener, basischphosphorsaurer Kalk in der obersten dreizölligen Bodenschicht sorgfältigst vertheilt und zunächst nur der Einwirkung reinen Wassers ausgesetzt. Bei zwölf Zoll Tiefe abfliessend zeigte das Drainwasser nur höchst unbedeutende Spuren von Phosphorsäure. Wurde aber kochsalzhaltiges Wasser (1 : 1000) auftropfen gelassen, so war die Phosphorsäure bei Tiefen von 4′ und darüber überall noch in der Lösung nachweisbar. Es zeigte sich also deutlich die Bedeutung des Kochsalzes als lösendes und vertheilendes Agens [1]).

Die Versuche von Peters [2]) und seinem Assistenten Jones ergaben folgende Resultate. Peters behandelte kalkarme Erdproben, je 1000 g, mit je 2500 cc verschiedener Salzlösungen (NaCl 0.05%, 0.1%, 0.5%; $NH_4Cl$ 0.05%, 0.1%, 0.5%; $Na_2CO_3$ 0.05%, 0.1%, 0.5%) 3 Tage lang und bestimmte dann die in der Flüssigkeit enthal-

1) Frank bemerkt, ein Filtrationsversuch der obigen Art in einer Röhre von 4—6′ Länge nehme mindestens 4 Wochen in Anspruch bei dem sehr langsamen Durchsickern der Flüssigkeit. 2) Annal. d. Landwirthsch. Monatsblatt, Bd. XLIX, 1867, pag. 31.

tene Phosphorsäure. Ferner liess Jones auf je 1000 g lehmigen Sandbodens je 2000 cc 0.02% $NH_4Cl$, 0.02% $KNO_3$, 0.02% NaCl, 0.02% $Na_2CO_3$, destillirtes Wasser und kohlensaures Wasser einwirken. Sämmtliche Salzlösungen beförderten im Vergleich mit destillirtem Wasser die Auflösung der Phosphorsäure: Salmiak und Chlornatrium in ziemlich gleichem Grade, weit mehr aber kohlensaures Natron. Die Phosphate von Eisenoxyd und Thonerde zeigten ein indifferentes Verhalten gegenüber den Lösungen der Chlormetalle.

E. Heiden[1]) stellte seine Untersuchungen mit der Ackerkrume und dem Untergrunde eines lehmigen Sandbodens (charakterisirt durch genaue mechanische und chemische Analyse) an. Sowohl 100 g Ackererde, als auch 100 g Untergrund wurden nach der Sättigung mit Wasser noch mit 200 cc Wasser übergossen, das nach wiederholtem Umschütteln am 1. Tage 7 resp. 8 Tage auf die Proben einwirkte. Ferner behandelte H. auch 100 g Ackererde einerseits und 100 g Untergrund andererseits mit 200 cc Kochsalzlösung, die 0.5898 g Cl, 0.3835 g Na, 0.0079 g $SO_3$ und 0.0056 g CaO enthielt. In Lösung ging nur etwas Phosphorsäure mit Eisenoxyd. Auch Chlornatrium in fester Form wurde von Heiden zu der mit Wasser gesättigten Erde gebracht und achtzehntägiger Berührung überlassen. Am 19. Tage wurde das Gemisch mit 200 cc Wasser übergossen und die Lösung nach 24 Stunden abfiltrirt. In Lösung kam wieder nur etwas Phosphorsäure mit Eisenoxyd.

A. Beyer's[2]) „Bodenstudien aus der Versuchsstation Regenwalde" enthalten folgende Versuche. Je 1000 g der

1) Landw. Vers.-Stat. Bd. XI, 1869, pag. 300. 2) Annal. d. Landwirthsch. Monatsblatt, Bd. LII, 1868, pag. 104.

genau analysirten Erden wurden mit je 3 Litern der **unten** näher bezeichneten Lösungen 6 Tage unter öfterem **Umschütteln** beisammen gelassen. Nach vollständiger **Klärung** wurde filtrirt, ein gewisses Volumen davon **mit** Salzsäure zur Trockene verdunstet und dann die salz**saure** Lösung nach gewöhnlicher Methode analysirt. **Folgende** Lösungen waren zur Digestion verwendet: Gipswasser (2.3484 g CaO u. 3.4574 g $SO_3$), Chlornatrium: 0.2 **Aeq.**, Chilisalpeter: 0.1 Aeq., Chlorkalium: 0.1 Aeq., **Kalium**sulfat: 0.1 Aeq., Ammonsulfat: 0.1 Aeq., 0.05 Aeq. **Chlor**kalium + 0.05 Aeq. Natronsalpeter und Superphosphatlösung (0.316 g $SO_3$, 2,156 g CaO, 4.1117 g $P_2O_5$). Es ergab sich, dass die salzhaltigen Auszüge weniger Phosphorsäure enthielten als die wässerigen, und zwar um so weniger, als sie alkalische Erden gelöst hatten. Während durch Wasser 0.0261 g Phosphorsäure gelöst wurde, enthielt die Chlornatriumlösung nur 0.0065 g Phosphorsäure.

Aus der Arbeit Fiedler's [1]) „Ueber Beeinflussung der Absorption von Phosphorsäure und Kali durch Chilisalpeter" soll das die Phosphorsäure Betreffende hervorgehoben werden. Durch viele Versuche hat der Verfasser folgende Fragen zu beantworten gesucht.

Frage I. Werden durch Nitrate aus dem Boden erhebliche Mengen von Phosphorsäure gelöst?

Zu allen Versuchen der Arbeit diente eine humusreiche Erde bei Halle, die durch Verwitterung von Porphyr entstanden war. Je 100 g derselben wurden in 3 grosse Massflaschen von 1000 cc vertheilt und letztere bis zur Marke mit Wasser von 15° C. ausgefüllt. Das 1. Gefäss wurde während 1 Stunde, dass 2. während 12

1) Landw. Vers.-Stat. Bd. XXVI. 1881, pag. 135.

Stunden, das 3. während 24 Stunden häufig umgeschüttelt. Nach Ablauf dieser Versuchszeiten wurden 200 cc aus jedem Gefässe zur Analyse abfiltrirt. Bei längerer oder zunehmender Digestionsdauer trat eine grössere Löslichkeit der Phosphorsäure ein. Die nächsten Versuche besitzen nur die zwölfstündige Behandlungsdauer. Dieselben Gefässe wurden nach Einfüllung der Erdquanten mit 0.1 und 0.5procentigen Chilisalpeterlösungen bis zur Marke aufgefüllt. Es gelangte stets etwas weniger Phosphorsäure zur Lösung, als bei der Digestion mit reinem Wasser. Fiedler verneint daher die Frage.

Frage II. Verhindert der Chilisalpeter die Absorption von Phosphorsäure?

Da die Differenzen der Absorptionsgrössen bei verschiedener Behandlungsdauer nur unerheblich waren, wurde die sechsstündige allgemein zur Anwendung gebracht. Je 100 g Boden wurden mit 1000 cc Flüssigkeit, die wechselnde Mengen an $P_2O_5$ und $NaNO_3$ enthielt, unter häufigem Schütteln bei 18° C. aufbewahrt. Ein geringer Zusatz von Chilisalpeter (0.1%, 0.25%, 0.4% 0.5% u. 1%) bewirkte mit einer Ausnahme eine Zunahme der Phosphorsäureabsorption, während in allen Fällen bei noch weiterer Zunahme der Chilisalpetermenge (2.5%, 5% u. 7.5%) eine rapide Abnahme auftrat. F. beantwortet diese Frage folgendermassen: „Die Absorption der Phosphorsäure wird innerhalb der Grenzen und und Verhältnisse, wie sie die Praxis bietet, durch den Einfluss des Chilisalpeters begünstigt".

Frage III. Führt Chilisalpeter Phosphorsäure dem Untergrunde zu?

Es befand sich zu dem Zwecke eine Erdschicht von 0.5 m Höhe in einem gläsernen stechheberähnlichen Ge-

fäss. Da die reine Erdschicht in diesem Apparate, der auch mit einer Bunsen'schen Wassersaugpumpe verbunden war, sehr bald undurchlässig wurde, benutzte F. bei den ferneren Versuchen ein Gemisch von Erde mit gereinigtem Sand. Auf ein Gemisch von 200 g Erde und 200 g Sand wurden 200 cc einer Phosphatlösung (5.6544 g $P_2O_5$ enthaltend) gebracht, die während der Nacht mit dem Erde-Sandgemisch in Berührung blieben. Am nächsten Morgen wurde die Erdschicht mit 2000 cc Wasser ausgewaschen und dieses Filtrat besonders reservirt. Darauf erfolgte noch ein zweimaliges Nachspülen mit je 200 cc Wasser, die besonders gesammelt wurden. Zuletzt wurde mit 200 cc Wasser ausgewaschen, dem 0.5% $NaNO_3$ zugesetzt worden war. Sowohl der beschriebene Versuch, wie auch ein zweiter ähnlicher lieferten den Beweis, dass bei der Auswaschung mit Chilisalpeter eine Abnahme resp. ein vollständiges Verschwinden der Phosphorsäure in der ablaufenden Lösung eintrat. Folgte ein abermaliges Auswaschen mit reinem Wasser dem mit $NaNO_3$haltigem, so trat wieder die Phosphorsäure in relativ erheblichen Mengen auf. Eine dritte Versuchsreihe, bei der die frühere Absorptionslösung durch eine concentrirte Lösung von saurem phosphorsauren Kalk ersetzt wurde, brachte auch die Bestätigung der Resultate der vorhergegangenen Versuche.

Bei einer vierten Versuchsreihe wurden 300 g Erde mit 15 g präcipitirtem kohlensauren Kalk und 100 g Sand zur Beschickung des Apparates gemischt. Die Absorptionsflüssigkeit blieb wieder während der Nacht in Berührung mit dem Gemisch. Beim Auswaschen mit $NaNO_3$-haltigem Wasser war ebenfalls der Phosphorsäuregehalt des Filtrates ein geringerer. Diese Resultate benutzt F.,

um die dritte Frage folgendermassen zu beantworten: „Durch den Einfluss von Chilisalpeter wird Phosphorsäure dem Untergrunde nicht zugeführt; es müssen zwar durch die Umsetzungen desselben die Kalkphosphate innerhalb des Erdbodens löslicher und durch die Flüssigkeit, welche die gebildeten salpetersauren Salze fortwäscht, mit fortgerissen werden, sie werden aber an anderer Stelle immer wieder von Neuem zu Gunsten ihrer besseren Vertheilung absorbirt, so dass factisch ein Auswaschen und Ueberführen derselben in die Untergrundsflüssigkeit, solange Chilisalpeter vorhanden ist, nicht gut stattfinden kann." Dieser Schluss dürfte nur für die aller Wahrscheinlichkeit nach sehr sesquioxydreiche Erde gelten.

In dem zweiten Theile seiner Arbeit sucht der Verfasser „die Art der Wirkung des Chilisalpeters in dem Ackerboden experimentell etwas zu lichten". Gestützt auf seine in dieser Hinsicht unternommenen Untersuchungen nimmt Fiedler an: „Es scheinen entweder Doppelverbindungen von Na+Ca mit Phosphorsäure zu sein, die in der reichlich salpetersauren Kalk enthaltenden Bodenlösung zum grösseren Theil unlöslich und existenzfähig blieben und mit den ferner und wiederholt zusammenkommenden Mengen von gelöstem salpetersauren Kalk keine vollkommene Rückzersetzung erfuhren, aber gelöst wurden durch Hinzukommen von reinem Wasser; oder es müssen Verbindungen von reinen Natriumphosphaten sein, die durch die Zeolithe, solange ein Ueberschuss von $Ca(NO_3)_2$ in der Bodenflüssigkeit sich befindet, als absorbirt festgehalten werden und erst in Freiheit treten, sobald die Bodenlösung sich an salpetersaurem Kalk vermindert." (? ?) Trotz aller angestellten Ver-

suche gelang ihm nicht der Nachweis von NaCa-Phosphaten.

Alle Absorptionsversuchsreihen Fiedler's mit schwachen Absorptionslösungen und unter gleichzeitiger Anwendung von geringen Mengen Chilisalpeter angestellt weisen bei Zunahme der Menge von Chilisalpeter ein Steigen der Absorption von Phosphorsäure auf. Die Absorptionsversuche aber, bei denen concentrirte Absorptionsflüssigkeiten mit zugleich bedeutendem Plus von Chilisalpeter Anwendung fanden, ergaben entgegengesetzte Resultate. Bei der Erklärung letzterer Erscheinungen bemerkt Fiedler, dass die Kalkmenge des Bodens freilich gegenüber den concentrirten Absorptionslösungen verschwindend klein war, und fügt hinzu, dass solche Versuche für die Praxis ohne Bedeutung wären. (?)

Die Versuchsböden Tuxen's[1]) repräsentirten ein Sand- und ein Thonboden, die genau analysirt waren. Pro Versuch wurden 100 g steinfreier und lufttrockener Erde mit Zumischung von 100 g reinen Sandes in einem gläsernen Rohr angewandt. Innerhalb 48 Stunden wurde die Schicht von einer Auflösung neutralen phosphorsauren Natrons (0.355 g $P_2O_5$ pro 100 cc) langsam durchsickert. Die in den ersten 100 cc Filtrat enthaltene Phosphorsäuremenge bestimmte T. und berechnete dann, wieviel die Erde davon aufgenommen hatte. In gleicher Weise liess T. Phosphorsäureauflösungen durchsickern, die entweder eine bestimmte Menge von salpetersaurem Natron oder Chlornatrium oder Chlorkalium (10 Aequivalente in 100 cc Phosphatlösung) gelöst enthielten. Die Resultate dieser Versuche sind folgende: 1) Der Thonboden zeigte ein

1) Landw. Vers.-Stat. Bd. XXVII, 1882, pag. 107.

höheres Absorptionsvermögen für Phosphorsäure, als der Sandboden. 2) Die mitgelösten Kali- und Natronsalze vergrösserten die Absorptionsfähigkeit der Erde für Phosphorsäure und zwar waren erstere Salze den letzteren in solcher Wirkung voraus.

Ferner hat T. auch den Einfluss des Chilisalpeters und Chlornatriums auf im Boden präexistirende Phosphorsäureverbindungen im Vergleich mit Wasser zu ermitteln gesucht. Zu dem Zwecke wurden Thonbodenproben, je 100 g, mit 200 cc reinen Wassers oder 200 cc Chilisalpeterlösung oder 200 cc Kochsalzlösung (10 Aequivalente in mg von 100 cc) während zweier Tage geschüttelt. Es resultirte, dass Chilisalpeter und Kochsalz im Erdboden mehr Phosphorsäure auflösten als Wasser.

Schliesslich sind noch die auf der Versuchsstation Münster von F. Storp ausgeführten Untersuchungen zu erwähnen, über welche C. Krauch[1]) referirt hat.

Die Absorptionsversuche wurden so ausgeführt, dass 0.5 kg feinkörniger, thoniger Sandboden in Flaschen mit 3 Litern Wasser einmal ohne, dann mit Zusatz verschiepener Mengen Kochsalz (0.1—0.6 g NaCl pro l) 14 Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen wurde. Ferner liess man durch 6 Portionen desselben Bodens von je 17 kg 72 l Wasser mit folgenden Zusätzen durchtropfen: NaCl, g pro l 0.0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8. Von den solcherart behandelten Böden wurden Proben zur Analyse genommen; nach dem Sieben erfolgte ihre Extraction mit 50—60° C. warmer Salzsäure vom specif. Gewicht 1.062 (= 11.8% HCl). An Phosphorsäure war beim grössten Zusatz von Chlornatrium ungefähr um ein

1) Landw. Vers.-Stat. Bd. XXVIII, 1883, pag. 468.

Sechstel mehr in Lösung gegangen als bei reinem Wasser.

Ueberblicken wir nun nochmals die referirten Ergebnisse der Einwirkungen von Salzlösungen auf die Phosphate der Ackererde, soweit sie für die Versuche der vorliegenden Abhandlung in Betracht kommen. Es sind strict auseinanderzuhalten die Resultate, die durch Einwirken der Lösungen auf die in der Ackererde präexistirenden Phosphate erhalten wurden, von solchen gewonnen in den Fällen, wo die Absorptionslösungen und die Salzlösungen gleichzeitig mit dem Boden in Berührung kamen. Im ersten Falle hat Kochsalz ein stärkeres Lösungsvermögen gezeigt bei Versuchen von Peters, Heiden, Tuxen nnd Krauch, während Untersuchungen von Eichhorn, Jones uud Beyer ergaben, dass die Lösungsfähigkeit des Chlornatriums für die Phosphorsäure schwächer als die des Wassers war.

Im zweiten Falle hat Kochsalz bei Frank absorptionshemmend gewirkt, haben bei Tuxen aber die Chloride des Natriums und Kaliums die Absorptionsfähigkeit der Erde für Phosphorsäure vergrössert.

Salpetersaure Salze resp. Chilisalpeter haben die Bodenphosphate in minderem Masse als Wasser gelöst bei Beyer's und Fiedler's, in höherem Masse bei Tuxen's Versuchen.

Nach Fiedler hat Chilisalpeter die Absorption von Phosphorsäure in Concentrationsgraden bis zu 1.5% vermehrt, in Concentrationen von 2.5%, 5% u. 7.5% aber die Absorptionsgrösse herabgesetzt. Tuxen bestätigt die Resultate Fiedler's in Bezug auf die verdünnteren Chilisalpeterlösungen.

Bei der Anwendung derartig differenter Bodenproben

war freilich das beobachtete Divergiren der Versuchsresultate unausbleiblich.

Was die Concentration der Bodenlösungen betrifft, so kann man als zweifellos hinstellen, dass unter Umständen recht concentrirte Flüssigkeiten mit dem Boden in Wechselwirkung treten, wie z. B. bei der Anwendung leicht löslicher Handelsdünger.

Damit möge der geschichtliche Rückblick und die allgemeine Einleitung zu den Versuchen dieser Abhandlung abgeschlossen sein.

Es galt also recht wissenschaftlich exact und den natürlichen Verhältnissen sich möglichst accommodirend die Untersuchungen zur Ausführung zu bringen. Vor allem musste die Versuchsmethode den vertretenen Ansichten entsprechend gewählt werden. Als ein solches zweckmässiges Verfahren ist ganz entschieden die auch in dem hiesigen landwirthschaftlichen Cabinet gebräuchliche Versuchsmethode anzusprechen. Es ist dies die sogenannte Filtrationsmethode im Verdrängungsrohre, die durchweg grosse Vortheile bietet vor der sogenannten Kolbenmethode, bei der das Absorbens und die Absorptionslösung in einem Kolben oder ähnlichen Gefäss zusammen geschüttelt werden. So gestattet z. B. die Filtrationsmethode auch mit relativ kleinen Flüssigkeitsmengen zu operiren, eine Möglichkeit, die gerade höchst wünschenswerth ist. An dem Flüssigkeitsüberschuss litten ja alle früheren Untersuchungen, die meist mit Anwendung der Kolbenmethode, in den wenigsten Fällen nach der Filtrationsmethode ausgeführt wurden.

### Beschreibung der Versuchsapparate.

Benutzt wurden bei den Hauptversuchen 2 Paare Röhren. Das eine Paar war cylindrisch, gerade und unten zur Stelle, wo der Krahn eingeschliffen war, verjüngt.

Das zweite Paar war am unteren Ende anders gestaltet; es hatte nämlich dort rechtwinklig gegen die Axe gerichtet angeschmolzene engere Röhren, die mit Winkelkrähnen (alter Geissler'scher Originalform) abschlossen, so dass der Ausfluss durch den Stopfen des Krahnes erfolgte. Von oben nach unten hatten diese vier Rohre von ca. 29 mm lichter Weite erstens einen ungraduirten Raum von 50 cc, dann folgte die Graduirung nach Cubikcentimetern bis zum Theilstrich 250 und der untere, wiederum nicht graduirte Antheil (Cylinderstück, verjüngtes Rohr und Krahn) fasste bis zum Ausfluss 36 resp. 35.5 g Wasser von 17.5° C. Die Länge dieser Röhren betrug 65 Centimeter. Für einzelne Vorversuche wurden noch 68 cm lange Röhren mit einem inneren Durchmesser von 40 mm verwendet. Sie waren von gerader, cylindrischer Form und zur Stelle, wo der Glashahn sich befand, verjüngt. Das bei je 2 Cubikcentimetern graduirte Rohrvolum entsprach 500 Cubikcentimetern. Circa 125 cc Inhalt hatte der obere ungraduirte Röhrentheil, 50 cc der untere. Vor der Beschickung mit den Versuchsmaterialien ward in das Rohr ein doppeltes Papierfilter, das mit einer dünnen Zwischenlage von gereinigter Baumwolle versehen war, vermittelst eines oben verrundeten Stabes bis hinunter zum verjüngten Theil eingestossen, so dass es den Glaswandungen anlag etwa wie im Soxhlet'schen Extractionsapparate. Befestigt wurden die Versuchsröhren an Bunsen'schen Universalstativen.

### Die Constituenten der Versuchsschichten.

Der Hauptbestandtheil resp. der einzige Bestandtheil derselben war der Sand. Und zwar war es sogenannter Seesand, der sich bekanntlich durch eine unge-

mein gleichförmig rundliche Körnelung an manchen Stellen der See, wo er durch den Wellenschlag vollkommen rund gewaschen vorkommt, auszeichnet und daher ein gutes Durchlassungsvermögen für Flüssigkeiten besitzt. Die Löcher eines 0.5 mm-Siebes passirte er mit grösster Leichtigkeit; er gehörte also zu den von Orth[1]) unterschiedenen Grössen, Feinsand und Mittelsand.

Gepulverter reiner Quarz, der aus Meissen bestellt war, musste wegen seiner unregelmässigen Kornformen, deren Sortirung in gewöhnlicher Weise nicht vorgenommen werden konnte, von der Anwendung zu Versuchszwecken ausgeschlossen bleiben. Seine mechanische Analyse wurde mit folgendem Resultate ausgeführt: Rückstand auf dem 1 mm-Sieb 14.6%, solcher auf dem 0.5 mm-Sieb 17.46%; Schlämmmasse aus dem Trichter 2—51.3%, solche aus dem Trichter 3—6.5%, solche aus dem Trichter 4—4.16%; Absatz nach 3 Tagen aus den abgelaufenen 9 l Flüssigkeit — 5.12%. Doch weder durch Filtration, noch nach monatelangem Stehen wurde vollkommene Klärung in dem Ablaufwasser erreicht.

Der Seesand, aus den Schwammfischereien des mittelländischen Meeres herstammend, ist durch Ausklopfen aus den trockenen Schwämmen in Berlin gewonnen worden. Zu den Versuchen durfte er natürlicherweise nicht direct verwendet werden. Es musste zuvörderst das Material einer mechanischen und chemischen Reinigung unterworfen werden.

Nach Entfernung der mechanischen Verunreinigungen durch Auslesen mit der Hand, Sieben etc. wurde eine mehrmalige Extraction mit conc. Salzsäure — bisweilen wurde noch eine Digestion mit conc. Salpetersäure einge-

1) Jahresber. f. Agriculturchemie, 18. u. 19. Jahrg. 1875, I pag. 24.

schaltet -- vorgenommen, wobei der jedesmaligen Extraction das Auswaschen mit Wasser folgte. Diese Manipulationen setzte ich fort, bis die Extracte keine Reaction auf Zusatz von Kalk- und Eisenfällungsmitteln zeigten. Der so vorbereitete Versuchssand gab mit Wasser ausgekocht keine Chlorreaction; es war mithin das Extractionsmittel vollkommen ausgewaschen.

Zur näheren Characterisirung des Versuchssandes wurden folgende Bestimmungen ausgeführt. Sein specifisches Gewicht ergab sich im Mittel mehrerer Pyknometerbestimmungen zu 2.64.

Ferner wurde der Sand in ein Standrohr von 28 mm Durchmesser lose mit möglichster Vermeidung jeglichen Druckes gebracht und das durch Aufklopfen auf eine geeignete Unterlage veranlasste „Sichsetzen" seines Volumens beobachtet, bis die fortgesetzte Action keine weitere Aenderung hervorbrachte. Als Mittelwerth von sechs in dieser Weise ausgeführten Bestimmungen dient folgende Angabe: 138.6 g Sand gleich 89 Cubikcentimetern sanken in diesem Standrohre auf 77 Cubikcentimeter zusammen. Setzt man die Dichte bei loser Schüttung gleich 1, so wächst sie durch Zusammenklopfen auf ca. 1.156.

Wichtig war es auch die wasserhaltende Kraft des Sandes zu kennen. Letztere Versuche wurden in den Röhren mit 29 mm Durchmesser vorgenommen. Das eine Rohr (mit in der Rohrachse gelegener Ausflussöffnung) ward mit 296 g Sand beschickt, die ohne Anwendung von äusserem Druck einen Raum von ca. 183 cc einnahmen und eine Schicht bildeten, deren absolute Höhe 31.5 cm betrug. Alsdann wurde die Ausflussöffnung des Rohres vermittelst eines Gummischlauches mit der des zweiten gleichgestalteten Rohres, das noch unbeschickt war, in

Verbindung gesetzt. Bei offenen Hähnen erfolgte nun das Eingiessen von Wasser in die leere Röhre, bis ersteres in den communicirenden Röhren bei der Marke „100 cc", also mit der Oberfläche der Sandschicht zusammenfallend, seinen Stand hatte. Dazu wurden 255 cc Wasser benöthigt. Zieht man von dieser Wassermasse die im Wasserrohre enthaltenen 185 cc ab (der Gummischlauch war vor dem Inverbindungsetzen mit Wasser gefüllt worden), so verbleiben für das Sandrohr 70 cc Wasser. Es möge hier eine kleine Controlrechnung Platz finden. 296 g Sand nehmen als dichte, d. h. ohne alle Zwischenräume gedachte, Masse ein Volumen von 114 cc ein ($\frac{296}{2 \cdot 64} = 114$). Addirt man zu letzterer Zahl 70 cc, die die Wassermenge des Sandrohres vorstellen, so erhält man 184 cc, während oben das Volumen des eingefüllten Sandes (296 g) zu 183 cc gefunden wurde. Solche Uebereinstimmung befriedigt jedenfalls. Damit war zunächst das Gesammtvolumen der Hohlräume des Sandes bestimmt.

Nach dem Schliessen der Glashähne der Sand- und Wasserrohre wurde die Schlauchverbindung zwischen den letzteren aufgehoben, ein graduirter Cylinder unter das Sandrohr gestellt, der Hahn des letzteren geöffnet und das dann abtropfende Wasser, 8 cc, gemessen. Es waren also ca. 62 cc vom Sande resorbirt.

Um zu untersuchen, ob der Sand wirklich mit Wasser gesättigt war, wurden 100 cc aufgeschüttet bei geöffnetem Abflusskrahn. Sie sickerten vollständig durch in 15 Minuten und zwar die ersten 50 cc bei dem höheren Druck in 5 Minuten und die zweiten 50 cc in 10 Minuten. Natürlich ward immer möglichster Schutz gegen Verdunstung vorgesehen, trotzdem im fast dampfgesättigten Raume gearbeitet wurde.

Bei der Ausführung des nächsten Versuches leitete folgende Ueberlegung. Da vom Sande 62 cc Wasser gehalten wurden, so konnte erwartet werden, dass durch 193 cc, die nach Herstellung der Communication des Sandrohres mit dem Wasserrohre in letzteres gegossen wurden, der alte Stand der Wassersäulen bei der Marke „100 cc" des Rohrpaares wieder herbeigeführt werde. Diese Erwartung traf aber nicht zu, denn dass Niveau blieb im Wasserrohre um 14 mm höher als im Sandrohre, was ca. eine Woche hindurch beobachtet wurde. Um eine Erklärung dafür zu geben, möchte ich behaupten, dass die im Rückhaltwasser des Sandes enthaltene Luft als das den Niveauausgleich hindernde Moment angesehen werden muss; in diesem Falle kommt also das Gesetz der communicirenden Röhren nicht zur Geltung.

Konnte das schon am feuchten Sande beobachtet werden, so muss angenommen werden, dass die Wirkung noch bedeutender ausfallen wird bei Zunahme der Porosität des Versuchsmateriales. Daher sollte in der Natur, wo Humussubstanzen und Thon als Bodenbestandtheile auftreten, diese Erscheinung auch nicht unbeachtet bleiben.

Als zweiter Constituent käme in Betracht die Phosphorsäure. Sie wurde bei den Hauptversuchen als lufttrockenes Superphosphat dem Sande beigemengt und alsdann durch differente Lösungsmittel in Circulation gebracht, was später genauer beschrieben werden wird. Nur bei den Vorversuchen liess man direct eine phosphorsäurehaltige Auflösung, die durch Digestion von präcipitirtem phosphorsauren Kalk mit sehr verdünnter Essigsäure hergestellt war, durch die Versuchsschichten sickern.

Das gut beschaffene Superphosphat wurde von der

Revaler Firma Chr. Rotermann als Ohlendorff'sches Fabricat geliefert. Es war ein recht gleichmässig pulveriges Material von hellbrauner Farbe mit nur wenigen gröberen Knollen untermischt. Letztere wurden durch Sieben getrennt und der Zerkleinerung in einer Porcellanreibschale unterworfen. Nach Hinzufügung dieses Theiles zu der Hauptmasse wurde die ganze Menge (ca. 8 kg) regelrecht durchgemischt und alsdann in einem grossen Glasgefäss untergebracht. Mitten aus dieser Masse entnahm man einen Superphosphatcylinder, der mehrere Centimeter Durchmesser hatte. Letzteres Superphosphatquantum wurde nochmals mechanisch durchgearbeitet und nach Abnahme der zur Analyse erforderlichen Menge für die Versuche in einem dicht schliessenden Glasgefäss reservirt.

Die Analyse des in Rede stehenden Superphosphates wurde mit folgendem Ergebniss ausgeführt:

| | |
|---|---|
| Feuchtigkeit . . . . . . . . . . | 6.256 % |
| Wasserlösliche $P_2O_5$ . . . . . . | 21.056 % |
| Wasserunlösliche $P_2O_5$ . . . . . | 0.870 % |
| $Fe_2O_3$ + $Al_2O_3$ . . . . . . . . | 0.514 % |
| CaO . . . . . . . . . . . . | 27.8166 % |
| $SO_3$ . . . . . . . . . . . . . | 32.7001 % |
| MgO . . . . . . . . . . . . | 1.564 % |
| In Salzsäure unlöslicher Rückstand | 1.114 % |

Das Trocknen des Superphosphates zwecks der Feuchtigkeitsbestimmung, die während der Ausführung vorliegender Arbeit mehreremal vorgenommen wurde, erfolgte über conc. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz, da nach J. Ruffle's [1]) Unter-

---

1) Dingler's polytechn. Journ. 68. Jahrg. Bd. 266, pag. 478, 1887.

suchungen bei 100° auch gebundenes Wasser ausgetrieben und zugleich eine bedeutende Abnahme der wasserlöslichen Phosphorsäure gefunden wird.

Die wasserlösliche Phosphorsäure ward nach Fresenius[1]) durch Auswaschen auf dem Filter in Lösung gebracht und nach der Molybdänmethode bestimmt. Die Bestimmung aller übrigen Superphosphatbestandtheile geschah nach den bei den Düngerarten üblichen Verfahren.

Der zu den Vorversuchen benöthigte präcipitirte phosphorsaure Kalk wurde nach E. Hirschsohn's[2]) Angabe dargestellt. Durch Eingiessen der Natriumphosphatlösung in die Chlorcalciumlösung — beide natürlich von bestimmter Concentration — bis zum Eintreten neutraler Reaction erfolgte die Fällung des Calciumphosphates bei gewöhnlicher Temperatur; alsdann wurde die überstehende Flüssigkeit sogleich abfiltrirt, der Niederschlag ausgewaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaction und bei 30—40° getrocknet. Seine Zusammensetzung ermittelte man nach dem Erhitzen auf 110° nach oben angegebenen Methoden:

| | |
|---|---|
| $H_2O$ (durch Glühen gefunden) . | 23.80% |
| $P_2O_5$ . . . . . . . . . . . | 42.48% |
| $CaO$ . . . . . . . . . . . . | 33.72% |

Zur Bereitung der Auflösung von Calciumphosphat wurden 50 g davon abgewogen und in einer Flasche mit 5 Litern Wasser und 20 cc conc. Essigsäure (28% $C_2H_4O_2$) bei 40° unter öfterem Schütteln digerirt. Als nach mehrwöchentlicher Digestion ca. 0.05 gr $P_2O_5$ in 50 cc Filtrat enthalten war, ward die ganze Flüssigkeitsmenge abfil-

1) Anleitung zur quantit. Analyse, 6. Auflage, Bd. II, 1877—1887, pag. 697. 2) Separ. Abdr. der pharmac. Zeitschrift f. Russland, XVI 385, „Ueber Calcaria phosphorica" 1877.

trirt und nach genauer Gehaltsbestimmung später zu den Absorptionsversuchen benutzt.

Zur Mischung mit dem Sande kamen ferner in Verwendung kohlensaurer Kalk, Orthoclas und ein Gemenge von Eisenoxyd- und Thonerdehydrat und zwar sowohl einzeln als auch in Combinationen.

Das Calciumcarbonat repräsentirte die officinelle Calcaria carbonica (mit 0.23% $H_2O$), die in variirenden Mengen von ca. 1—8% dem Sande zugemischt wurde.

Der benutzte Feldspath war von der Direction der Meissener Porcellanfabrik als äusserst feines Pulver zugleich mit Musterstücken des Rohmateriales geliefert. Da nach Angaben des Fabrikdirectors schon seit vielen Jahren die Bezugsquelle des Feldspaths aus Schlesien die nämliche ist und Herr Prof. Dr. Lemberg vor Jahren ein Feldspathstück dortiger Herkunft analysirt hat und auch ein vorgewiesenes Demonstrationsstück als Orthoclas von Striegau recognoscirte, glaubte ich von einer neuen Analyse absehen zu dürfen. Die Zusammensetzung des Striegau'er Orthoclases ist nach gütiger Mittheilung des Hrn. Prof. Dr. Lemberg folgende:

| | |
|---|---|
| $H_2O$ | 0.28% |
| $SiO_2$ | 65.58% |
| $Al_2O_3$ | 18.52% |
| $CaO$ | 0.23% |
| $K_2O$ | 12.63% |
| $Na_2O$ | 2.76% |

Das bereits erwähnte Sesquioxydhydratgemenge ward folgendermassen dargestellt: 50g Eisenchlorid($FeCl_3+6H_2O$) und 50 g Aluminiumsulfat ($Al_2(SO_4)_3+18H_2O$) im Zustande chem. pur. wurden einzeln in den nöthigen Wassermengen gelöst, ihre Lösungen vermischt und durch Na-

triumcarbonat die gleichzeitige Ausfällung der Oxydhydrate angestrebt. Nach dem Auswaschen, das, beiläufig bemerkt, recht lange dauerte, und Trocknen bei 40—50° verblieb als Ausbeute 30.5 g Gemenge mit 15.6% $H_2O$ (gefunden durch Trocknen bei 90—95° C.) Nach dem Glühen bestand der reine Niederschlag aus 62.451% $Fe_2O_3$ und 37.549% $Al_2O_3$.

Soviel sei zum Signalement der Versuchsmaterialien und Versuchsvorrichtungen gesagt.

## Die Vorversuche und ihre Ergebnisse.

Es sind Absorptionsversuche, bei deren Ausführung die phosphorsäurehaltige Auflösung entweder im Kolben mit dem Sande zusammengebracht wurde oder durch die mit den absorbirenden Substanzen versehene Sandschicht sickerte. Enthalten waren in 50 cc dieser Auflösung von Calciumphosphat 55.4 mg $P_2O_5$ und 30.1 mg CaO. Sie wurde bei folgenden Versuchen verwendet.

Versuch I. 200 g Sand wurden mit 150 cc der bzn. [1] Phosphatlösung im Kolben während 5 Stunden so oft wie möglich geschüttelt. Die Analyse der darauf mittels einer Pipette abgemessenen Filtrate ergab im Mittel pro 50 cc 57.66 mg $P_2O_5$. Die geringe Zunahme der Phosphorsäuremenge in der Absorptionslösung lässt sich wohl erklären durch die schwache Trübung des Filtrates, die nicht beseitigt werden konnte und daher das Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia beeinflussen musste. Eine Entziehung von Phosphorsäure aus der Lösung hat also auf keinen Fall stattgefunden.

Versuch II. Ein Seesandquantum von 300 Grammen

1) bzn. bedeutet „bezeichnet".

wurde in einem tarirten Becherglase abgewogen und dazu noch 15 g Orthoclaspulver gesetzt. Nach einer gehörigen Durcharbeitung mit einem Spatel zum Zwecke möglichst gleichmässiger Vertheilung des Orthoclases in der Sandmasse füllte man das Gemengsel in eine der beschriebenen engeren Versuchsröhren ein und versetzte es im Rohre mit 75 cc der bzn. Phosphatlösung. Letztere war eben die Flüssigkeitsmenge, die dem Gesammtvolum der Hohlräume entsprach. Um das Entweichen der Luft nach unten zu gestatten, blieb der Hahn offen, bis das gegen Verschwemmen am Boden angebrachte Filter genetzt war. Nach dem Schliessen des Hahnes wurden dann weiter 50 cc der bzn. Phosphatlösung auf das Gemenge gegossen, ein Kölbchen, das 50 cc fasste, unter das Ausflussrohr gestellt und der Hahn aufgedreht. Der so erhaltene Ablauf von 50 cc Absorptionslösung ward in ein Becherglas filtrirt und zur Phosphorsäurebestimmung reservirt (Ablauf 1). Ohne Verzug wurden abermals 50 cc bzn. Absorptionslösung abgemessen, auf die Absorptionsschicht ausgegossen und die durch sie verdrängten 50 cc Flüssigkeit in angegebener Weise gesammelt und behandelt (Ablauf 2). Eine 3. Ablaufprobe ward nach Aufgiessen von 50 cc nach 24stündigem Einwirken entnommen. Es folgte wieder das Aufbringen von 50 cc bzn. Phosphatlösung, die sofort den Ablauf 4 bewirken konnten. Der erneuerte Aufguss von 50 cc Absorptionslösung konnte erst nach dem Verstreichen einer Zeitspanne von 72 Stunden die zum Ablauf 5 gehörigen 50 cc verdrängen.

In den einzelnen Abläufen gefundene Phosphorsäuremengen:

Ablauf 1. 50 cc enthielten 53.6 mg $P_2O_5$
„ 2. „ „ 54.5 „ „ 50 cc des Aufgusses.
„ 3. „ „ 53.5 „ „ enthielten 55.4 mg $P_2O_5$.
„ 4. „ „ 55.2 „ „
„ 5. „ „ 53.8 „ „

Die Differenzen, die im Phosphorsäuregehalt der ursprünglichen und der durchgelaufenen Flüssigkeit auftreten, beruhen vielleicht nur auf Versuchsfehlern. Es könnte daher behauptet werden, der Orthoclas sei kein directes Absorbens für die Phosphorsäure.

Versuch III. Weiter wurde das Absorptionsvermögen des gefällten Calciumcarbonats (officin.) beim Zusammentreffen mit der bzn. Phosphatlösung untersucht. Zu dem Zwecke wurden 600 g Seesand mit 30 g Calciumcarbonat (officin.) gut durchgemengt und in das eine der weiteren Rohre (Innendurchmesser = 40 mm) gebracht. Dieses Sandkalkgemenge nahm 150 cc bzn. Phosphatlösung in seine Hohlräume auf. Was die weitere Ausführung dieses Versuches betrifft, so geschah sie in ähnlicher Weise, wie oben bei Versuch II. Die Ablaufproben 1—3 erhielt man durch Auffangen von je 50 cc bzn. Absorptionslösung unmittelbar nach dem Aufgiessen. Die Proben 4 u. 5 konnten ablaufen, nachdem die bzn. Absorptionslösung 24 Stunden im Versuchsrohre verblieben war. Dasselbe gilt von Probe 6. Vor der Entnahme der 7. Probe sickerte ein halber Liter bzn. Absorptionslösung durch das Sandkalkgemenge und zwar erfolgte die Verdrängung dieser Probe nach 24stündiger Einwirkungsdauer der Lösung auf das Calciumcarbonat. Es ging dann abermals ein grösseres Quantum bzn. Phosphatlösung durch,

450 cc, und erst, nachdem 3 Wochen lang die Wechselwirkung zwischen der Absorptionslösung und dem Absorptionsmedium staatgehabt hatte, wurde der Ablauf 8 gesammelt. In der beifolgenden Zusammenstellung finden sich die in den einzelnen Abläufen gefundenen Phosphorsäuremengen angegeben.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ablauf | 1. 50 cc | enthielten | 33.7 mg $P_2O_5$ | |
| „ | 2. „ | „ | 7.7 „ „ | |
| „ | 3. „ | „ | 3.6 „ „ | |
| „ | 4. „ | „ | 1.3 „ „ | 50 cc Absorptionsl. enth. 55.4 mg $P_2O_5$ |
| „ | 5. „ | „ | 1.3 „ „ | |
| „ | 6. „ | „ | 1.7 „ „ | |
| | 500 cc | „ | 52.1 „ „ | |
| „ | 7. 50 cc | „ | 1. „ „ | |
| | 450 cc | „ | 38.1 „ „ | |
| „ | 8. 50 cc | „ | 3.1 „ „ | |

Im Ganzen wurden aufgebracht auf das Gemenge von Sand-Calciumcarbonat 1.5 l bzn. Absorptionslösung, die 1.662 g $P_2O_5$ enthielten. Da in den Abläufen nur 0.3098 g wiedergefunden wurden, so sind also 1.3522 g $P_2O_5$ der Absorption anheimgefallen.

Der Kalk als Carbonat band schnell die Phosphorsäure und fast die Lösung daran erschöpfend. Die ersten 50 cc Ablauf wiesen selbstverständlich einen grösseren Gehalt an unabsorbirter Phosphorsäure auf, da sie durch das trockene Gemenge sickernd auch nur die kürzeste Zeit mit den Calciumcarbonattheilchen in Berührung gewesen waren. Bei der Einwirkungsdauer von 24 Stunden ergab die Analyse der Proben ziemlich gleiche Absorptionsgrössen. Ein schnelles Durchsickern grösserer Mengen der bzn. Absorptionslösung ver-

minderte bedeutend den Effect des Absorptionsvorganges.

Den Versuch, der das Absorptionsvermögen von Calciumcarbonat + Orthoclas (als Zumischung zum Sande) für Phosphorsäure zur Anschauung bringen sollte, will ich nur anhangsweise erwähnen, da er nur insoweit interessirt, als er lehrt, dass bei Zumengung von 5% an Orthoclas zum Kalksande eine Verlangsamung der Durchlaufgeschwindigkeit der Absorptionslösung eintritt, die ihrerseits wieder eine Erhöhung der Absorptionsgrösse um einige Milligramme bewirkt. Ferner möchte ich auch noch darauf aufmerksam machen, dass die gute Vermischung des Orthoclases mit dem übrigen Material entschieden auch zur besseren Vertheilung des Carbonats beigetragen hat; denn dass letzteres Moment, besonders bei den Absorptionsversuchen im Verdrängungsrohre, ganz unwichtig ist, wird freilich nicht behauptet werden können.

Diese Beobachtung und Ueberlegung bewogen mich bei jeder Versuchsreihe der Hauptversuche einen Versuch, der die absorptive Wirkung des Calciumcarbonats bei Anwesenheit von Orthoclas prüfen sollte, einzuschalten.

---

## Die Hauptversuche.

Ihre Ausführung geschah, um zu erforschen, wie sich die Beweglichkeit der Superphosphatphosphorsäure, eingeleitet durch reines Wasser und differente Salzlösungen, gestaltet, wenn die Phosphorsäurelösungen 1) eine Sandschicht, 2) Gemenge von Sand mit gewissen Procentsätzen an Calciumcarbonat, 3) Sand mit Calciumcarbonat und Orthoclas, 4) Sand mit Sesquioxydhydraten und 5) Sand mit letzteren und Calciumcarbonat durchsickern. Die Zumengung der genannten chemischen Verbindungen, deren Bindungsvermögen für die in Lösung übergeführte Phosphorsäure geprüft wurde, hat in folgenden Verhältnissen stattgehabt.

Der Zusatz von Calciumcarbonat (officin.) wurde in Mengen von 1.34%, 2.8% und 7.94% der Sandmenge der betreffenden Schicht gemacht in der Versuchsreihe, in welcher die Auflösung des Superphosphates durch destillirtes Wasser erfolgte; in allen übrigen Versuchsreihen aber betrugen die Calciumcarbonatquantitäten 1.34% und 7.94% der Sandmenge.

Von dem Gemenge des Eisenoxyd- und Thonerdehydrates wurden 2 g zu 309 g Sand zugemischt, was ca.

0.65% ausmacht. Denn Knop[1]) sagt über das Vorkommen derselben im Boden Folgendes: „Geringe Mengen von Thonerdehydrat scheiden sich ohne Zweifel bei der Verwitterung der thonliefernden Silicate und der Thone selbst aus“. Weiter: „Die Mengen Eisenoxyd und Eisenoxydhydrat, welche in einer Ackererde frei enthalten sind, werden selten ein Procent, noch seltener einige Procente übersteigen“.

Der Orthoclas wurde bei jeder Versuchsreihe in demselben Quantum, wie das Calciumcarbonat und zwar nur zu dem Kalksande mit dem niedrigeren resp. niedrigsten Gehalt an $CaCO_3$ zugemengt.

Die Sandschicht, die mit Kalk und Sesquioxyden versehen war, enthielt die kleinere resp. kleinste Calciumcarbonatmenge und 2 g des Sesquioxydhydratgemenges.

Bei der Zusammenstellung der Versuchsschichten leitete den Experimentator das Princip, dass die absolute Höhe der Doppelschichten nahezu dieselbe bleiben sollte. Es muss hier erläutert werden, wie die Bezeichnung „Doppelschicht“ zu verstehen ist. Die Gesammthöhe der Versuchsschichten in den 4 oben näher beschriebenen Rohren engeren Durchmessers wurde zu 45 cm angenommen und innerhalb derselben zwei different zusammengesetzte Sandschichten in der Weise vertheilt, dass die sogenannte „Absorptionsschicht“, d. h. Sand versehen mit den mehrfach genannten Absorptionsmitteln, als untere ca. 31 cm und die obere Schicht, Sand mit dem zugemengten Superphosphat, die „Solutionsschicht“ genannt werden soll, ca. 14 cm einnahm. Was die Zumengung des Superphosphates anbelangt, so ist zu bemerken, dass sie bei allen

---

1) Die Bonitirung der Ackererde, Leipzig 1872, pagg. 69 und 71.

Versuchen in einer Grösse von 5% erfolgte und zwar bezieht sich diese Procentzahl, wie auch die im Vorhergehenden genannten, immer auf die Sandmenge der zugehörigen Einzelschichten, nicht auf die Sandmenge der Doppelschichten.

Ich suchte daher zu ermitteln die Sandquanta, die nach Beimengung bestimmter Procentsätze an Solutionsmaterial oder Absorbentien zur Herstellung der angenommenen Schichtenhöhe bei gewöhnlicher Füllung erforderlich waren. In der Absicht wurde ein tarirtes Massgefäss, das denselben Innendurchmesser, wie das Versuchsrohr, hatte und bis zum äussersten Rande graduirt war, vollständig mit dem betreffenden Material gefüllt und alsdann das Gewicht des letzteren bestimmt. Das durch mehrere derartige Manipulationen gewonnene Mittelresultat diente dann als Grundlage zur Berechnung der erforderlichen Gewichtsmengen. Dieses combinirte Verfahren ergab z. B. für die Solutionsschicht Quantitäten von 120 g Sand und 6 g Superphosphat. Während die Zusammensetzung der Solutionsschicht constant bleibt, zeichnet sich dagegen die Absorptionsschicht der einzelnen Versuche durch eine variirende Zusammensetzung aus. Wurde nämlich der Absorptionsschicht, die bei dem Versuch I jeder Versuchsreihe nur aus Sand und zwar 310 g bestand, ein Absorbens einverleibt, so trat in der indifferenten Sandmenge eine Reduction ein entsprechend dem berechneten Volumen, welches das Zusatzmaterial einnahm. Es ward also für das Constantbleiben der absoluten Höhe der Absorptionsschicht möglichst gesorgt.

Zur näheren Veranschaulichung des Erörterten lasse ich nun die Zusammensetzung der Doppelschichten der einzelnen Versuche der Versuchsreihe A folgen. (cf. die Tabellen I—V).

Die Versuchsreihe A enthält sieben Einzelversuche, deren Schichten folgendermassen zusammengesetzt sind:

Versuch I. Die Solutionsschicht aus 120 g Sand und 6 g Superphosphat; die Absorptionsschicht aus 310 g Sand.

Versuch II. Die Solutionsschicht aus 120 g Sand und 6 g Superphosphat; die Absorptionsschicht aus 298 g Sand und 4 g $CaCO_3$.

Versuch III. Die Solutionsschicht aus 120 g Sand und 6 g Superphosphat; die Absorptionsschicht aus 286 g Sand und 8 g $CaCO_3$.

Versuch IV. Die Solutionsschicht aus 120 g Sand und 6 g Superphosphat; die Absorptionsschicht aus 252 g Sand und 20 g $CaCO_3$.

Versuch V. Die Solutionsschicht aus 120 g Sand und 6 g Superphosphat; die Absorptionsschicht aus 290 g Sand, 4 g $CaCO_3$ und 4 g Orthoclas.

Versuch VI. Die Solutionsschicht aus 120 g Sand und 6 g Superphosphat; die Absorptionsschicht aus 309 g Sand und 2 g Sesquioxydhydratgemenge.

Versuch VII. Die Solutionsschicht aus 120 g Sand und 6 g Superphosphat; die Absorptionsschicht aus 297 g Sand, 4 g $CaCO_3$ und 2 g Sesquioxydhydrate.

Die Versuchsreihen B—E besitzen nur 6 Einzelversuche, da, wie bereits erwähnt, der Versuch III sub A fortgelassen ist. Es lautet also Versuch III sub B, C, D und E wie Versuch IV sub A, Versuch IV wie Versuch V etc.

Die Unterscheidung der Versuchsreihen A, B, C, D und E ist zurückzuführen auf das differente Verfahren, das eingeschlagen wurde, um die Superphosphatphosphorsäure in Lösung zu bringen und so den Absorptionsmitteln zuzuführen. Zu dem Zwecke wendete ich an bei der Versuchs-

reihe A destillirtes Wasser, bei der Versuchsreihe B letzteres mit einem Gehalt an Chlornatrium: 1 g pro 100 g, bei der Versuchsreihe C Wasser mit Chlornatrium: 2 g pro 100 g, bei der Versuchsreihe D Wasser mit Kaliumnitrat: 993 mg pro 100 g und bei der Versuchsreihe E Wasser mit Kaliumnitrat: 1.969 g pro 100 g. Die zu den Lösungen benutzten Salze sind durch mehrmaliges Umkrystallisiren rein dargestellt worden. Die grösseren Concentrationsdifferenzen sind gewählt, damit die Resultate der Versuchsreihen erheblichere Abweichungen aufweisen konnten, falls letztere durch die betreffenden Salzlösungen überhaupt hervorgebracht wurden.

Nach der in angegebener Weise erfolgten Beschickung der Röhren erhielt die Charge die ihrem Wasserhaltvermögen entsprechenden Flüssigkeitsmengen (destillirtes Wasser resp. chlornatriumhaltiges Wasser resp. salpeterhaltiges Wasser). Dem Schliessen des Hahnes, das nach dem Durchsickern der Lösung bis zum Filter vorgenommen wurde, folgte das Aufbringen von 50 cc des jeweiligen Lösungsmittels. Sofort gestattete man dann das theilweise Verdrängen der Interstitialflüssigkeit in die Vorlage, ein Kölbchen mit 50 cc Inhalt. Dieser Ablauf stellt die Probe 1 vor. Probe 2 wurde durch die gleiche Operation erhalten.

Um Wiederholungen vorzubeugen, will ich die folgenden Operationen kurz angeben. Gleich nach dem jedesmaligen Auffangen von 50 cc Versuchsschichtenflüssigkeit wurden wieder 50 cc Lösungsmittel aufgeschichtet, die nach Verlauf verschieden grosser Zeitabstände die gleichen Vorgänge wiederholen konnten. Als Intervalle wurden für alle Versuchsreihen 3 Stunden, 12 St., 24 St., 48 St., 100 St. und 200 Stunden festgesetzt. Es befand sich also das Lösungsmittel während

dieser Zeit über den Versuchsschichten und verdrängte dann beim Oeffnen des Hahnes die Ablaufproben resp. 3 resp. 4 resp. 5 resp. 6 resp. 7 resp. 8.

Auf der Tabelle I, der Versuchsreihe A zugehörig, finden sich noch einige Proben verzeichnet, die unter Beobachtung einzelner der bestimmten Zeitintervalle durch andere Lösungsmittel, nachdem vorher 200 cc derselben in continuo durch die Versuchsschichten gesickert waren, gewonnen wurden. Die Ablaufproben 9, 10 und 11 enthalten Phosphorsäure, die durch 1 procentige Chlornatriumlösung nach 48-, 100- und 200stündiger Einwirkungsdauer in Lösung gekommen ist. Die Phosphorsäure der Proben 12 nnd 13 aber ist durch 48- und 100stündige Einwirkungsdauer 2procentiger Chlornatriumlösungen gelöst worden.

Damit hoffe ich die tabellarische Zusammenstellung der Hauptversuche leidlich verständlich gemacht zu haben. Zunächst möchte ich noch Einzelnes in Betreff der Analyse der Abläufe bemerken.

In den meisten Fällen wurde der filtrirte Ablauf 1 auf ein bestimmtes grösseres Volum, je nach dem zu erwartenden Phosphorsäuregehalt auf ein solches von 500 resp. 250 cc nach dem Zusatz einiger Tropfen conc. Salpetersäure vermittelst destillirten Wassers gebracht und dann in einem Theile desselben, in 50 cc, oder häufig auch in zwei Theilen — es kam dann also eine Controlbestimmung hinzu — die unabsorbirt gebliebene Phosphorsäure bestimmt. Um Messungsfehler möglichst zu vermeiden, ward dasselbe Kölbchen zum Abmessen sowohl des Ablaufes 1 als auch der Theile seines vermehrten Volums benutzt.

Alle anderen filtrirten Abläufe, die im nämlichen

Kölbchen gefangen waren, wurden ungetheilt analysirt. Das noch durch Nachspülen des Kölbchens mit destillirtem Wasser vergrösserte Volum der Abläufe ward in den Bechergläsern, die zur Phosphorsäurefällung Benutzung fanden, auf ein kleineres eingedampft, dessen Phosphorsäuregehalt man als den Bedingungen, die bei der Phosphorsäurefällung durch die Molybdänmixtur obwalten müssen, entsprechend annehmen konnte. Alle Phosphorsäurebestimmungen vorliegender Arbeit sind gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode gemacht worden und zwar, wie es sich schon aus dem Gesagten ergiebt, unter Einhaltung aller Cautelen.

Man versetzte die Ablauflösungen auch mit der conc. Ammonnitratlösung, bis das gesammte Flüssigkeitsvolum 15% Ammonnitrat enthielt, und wusch den Niederschlag mit der verdünnten, angesäuerten Lösung von Ammonnitrat aus. Bekanntlich konnte so der die vollständige Phosphorsäurefällung verzögernde Einfluss der angewendeten Salzlösungen paralysirt werden. Gewogen wurde die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia.

Wo der Phosphorsäuregehalt als „ungefährer" angegeben ist, hat die Wägung der pyrophosphorsauren Magnesia nicht stattgehabt, sondern ist die geringe Niederschlagsmenge durch Vergleich mit Ablaufproben, deren Spuren von Phosphorsäure bestimmt wurden, geschätzt worden.

# Erläuterungen zu den

Tabelle I. Ver-

**Destillirtes**

| Zeitintervall der Abläufe. hor. | Nummer der Ablaufproben. | Phosphorsäuregehalt der g pro | | |
|---|---|---|---|---|
| | | I. Solts.: 120 g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 310 g Sd. | II. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 298g Sd. + 4g $CaCO_3$. | III. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 286g Sd. + 8g $CaCO_3$. |
| 0 | 1 | { 1.152 | 0.12976 | 0.0812 |
| 0 | 2 | { 0.0771 0.009 | 0.01203 | 0.0061 |
| 3 | 3 | 0.0058 | 0.0031 | 0.00173 |
| 12 | 4 | 0.0096 | 0.0019 | 0.00128 |
| 24 | 5 | 0.0042 | 0.00144 | 0.00147 |
| 48 | 6 | — | { 0.00128 0.00131 | 0.00141 |
| 100 | 7 | 0.0035 | 0.00077 | 0.00134 |
| 200 | 8 | 0.0042 | 0.00193 | 0.00176 |
| Summa | | 1.2654 | 0.15352 | 0.09629 |
| 48 | 9 | — | 0.00282 | 0.00096 |
| 100 | 10 | — | 0.00275 | 0.00058 |
| 200 | 11 | — | 0.0022 | — |
| 48 | 12 | — | 0.0029 | 0.00077 |
| 100 | 13 | — | — | — |

# Versuchsergebnissen.

suchsreihe A.

**Wasser.**

Ablaufproben der Versuche I—VII.
50 cc.

| IV. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 252g Sd. + 20g $CaCO_3$. | V. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 290g Sd. + 4g $CaCO_3$ + 4g Orthoclas. | VI. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 309g Sd. + 2g $R_2(OH)_6$. | VII. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 297g Sd. + 4g $CaCO_3$ + 2g $R_2(OH)_6$. |
|---|---|---|---|
| 0.10643 | 0.10624 | 0.8768 | 0.1200 |
| 0.00512 | 0.00896 | 0.0779 | 0.00986 |
| 0.00154 | 0.0022 | 0.0183 | 0.00237 |
| ca. 0.001 | 0.00115 | 0.009 | 0.0013 |
| ca. 0.001 | 0.00163 | — | 0.0013 |
| ca. 0.001 | 0.00128 | 0.0032 | 0.0027 |
| 0.001 | 0.00128 | 0.00288 | ca. 0.002 |
| ca. 0.001 | 0.0022 | ca. 0.002 | 0.0016 |
| 0.11809 | 0.12494 | 0.99008 | 0.14113 |
| ca. 0.001 | 0.0019 | — | — |
| ca. 0.001 | 0.0027 | — | — |
| — | — | — | — |
| ca. 0.001 | 0.00205 | — | — |
| — | 0.014 | — | — |

Tabelle I giebt eine Vorstellung von der Verbreitungsfähigkeit der Phosphorsäure des benutzten Superphosphates, wenn als Verbreitungsmittel destillirtes Wasser angewandt wird. Besteht die Absorptionsschicht nur aus Sand, so wird alle Phosphorsäure der Solutionsschicht ausgelaugt und zwar erscheinen in dem ersten Ablauf von 50 cc schon 91.18% der vorhandenen wasserlöslichen Phosphorsäure (1.2634 g). Wesentlich anders aber gestalten sich die Resultate, wenn chemische Verbindungen, die ein Bindungsvermögen für Phosphorsäure besitzen, an der Zusammensetzung der Absorptionsschichten theilnehmen. Schon bei Anwesenheit von 4 g $CaCO_3$ (subtrahirt man davon das zur Bildung der unlöslichen Verbindung mit der circulirenden Phosphorsäure erforderliche Quantum, so repräsentirt der Ueberschuss die grössere Hälfte) werden durch dieselbe Flüssigkeitsmenge nur 10.27% Phosphorsäure ausgewaschen. Sind 8 g $CaCO_3$ in der Absorptionsschicht vorhanden, so vermindert sich die Phosphorsäuremenge in demselben Ablauf sogar auf 6.43% und erreicht damit das bei dieser Versuchsreihe gefundene Minimum von Phosphorsäure im ersten Ablauf, denn nach der Zumischung von 20 g $CaCO_3$ sind 8.42% Phosphorsäure extrahirt worden. Die Mischung des Sandes der Absorptionsschicht mit 4 g $CaCO_3$ und 4 g Orthoclas ergiebt einen dem vorigen Versuche ziemlich gleichen Phosphorsäuregehalt (8.41%). Auf das, was gelegentlich eines Vorversuches über die Wirkung der Orthoclaszumischung zum Kalksande geäussert ist, möchte ich hier hinweisen. Die nächsten Versuche VI und VII enthalten in der Absorptionsschicht 2 g Sesquioxydhydratgemenge rsp. 2 g ditto und 4 g $CaCO_3$. Der in den zugehörigen Abläufen gefundene Phosphorsäuregehalt berechnet sich

zu 69.4% rsp. 9.5% der wasserlöslichen Phosphorsäuremenge dar Solutionsschicht. Versuch VII zeigt eine etwas höhere Absorption als Versuch II; gebraucht man das Resultat von Versuch II als Massstab für die $CaCO_3$-Wirkung in Versuch VII, so sind 0.77% Phosphorsäure mehr durch die Sesquioxydhydrate gebunden worden.

Die Absorption, die durch die Sesquioxyde veranlasst ward, scheint bedeutend langsamer vor sich zu gehen, doch findet diese Erscheinung auch schon durch das kleine Zusatzquantum und dessen Vertheilung Erklärung. Die Bindung der Phosphorsäure durch $CaCO_3$ war jedenfalls als ein schneller Vorgang zu bezeichnen. Das destillirte Wasser vermochte selbst nach 200stündiger Einwirkungsdauer kaum 2 mg Phosphorsäure aus den entstandenen Verbindungen in Lösung zu bringen.

Die Tabelle zeigt bei Versuch I Ablauf 2 und Versuch II Ablauf 6 zwei Angaben für die Phosphorsäure. Es ist dies so zu verstehen, dass beide Zahlen die Phosphorsäuremengen besonderer Abläufe, die aber nach dem gleichen Zeitraum gewonnen wurden, vorstellen.

Die Versuchsschichten der Versuche II—V wurden nach der Einwirkung von destillirtem Wasser noch mit 1- und 2procentigen Lösungen von Chlornatrium 48 Stunden, 100 Stunden und 200 Stunden lang behandelt. Bei Versuch II und V haben die Chlornatriumlösungen unbedeutend die Löslichkeit der Phosphorsäure erhöht. Dagegen zeigt sich bei Versuch III das entgegengesetzte Verhalten.

### Versuchsreihe B.

In dieser Versuchsreihe sollte Chlornatrium (1 : 100) seinen Einfluss sowohl auf den Absorptionsvorgang als auch auf die durch denselben entstandenen schwer

## Tabelle II. Versuchsreihe B.

**Einprocentige Chlornatriumlösung.**

| Zeit-intervall der Abläufe. hor. | Nummer der Ablaufproben. | Phosphorsäuregehalt der Ablaufproben der Versuche I—VI. g pro 50 cc. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 310g Sd. | II. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 298g Sd. + 4g $CaCO_3$ | III. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 252g Sd. + 20g $CaCO_3$. | IV. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 290g Sd. + 4g $CaCO_3$ + 4g Orthoclas. | V. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts.: 309g Sd. + 2g $R_2(OH)_6$. | VI. Solts.: 120g Sd. + 6g Superpht. — Abspts. 297g Sd. + 4g $CaCO_3$ + 2g $R_2(OH)_6$. |
| 0 | 1 | 1.104 | 0.36608 | 0.07347 | 0.3296 | 0.83264 | 0.1257 |
| 0 | 2 | 0.0574 | 0.0278 | 0.0197 | 0.0176 | 0.09939 | 0.015 |
| 3 | 3 | 0.0431 | 0.0072 | 0.0069 | 0.0143 | 0.01933 | 0.0046 |
| 12 | 4 | 0.0267 | 0.0025 | 0.0067 | 0.01139 | 0.0075 | 0.0062 |
| 24 | 5 | 0.006 | 0.00333 | 0.0104 | 0.0142 | — | 0.00384 |
| 48 | 6 | 0.00474 | 0.00333 | 0.009 | 0.0076 | 0.0042 | 0.0032 |
| 100 | 7 | 0.0088 | 0.0054 | 0.0099 | 0.009 | 0.0027 | 0.0024 |
| 200 | 8 | 0.0109 | 0.00896 | 0.0074 | 0.004 | 0.0031 | 0.0021 |
| Summa | | 1.26164 | 0.42460 | 0.14347 | 0.40769 | 0.96886 | 0.16304 |

löslichen Phosphate zum Ausdruck bringen. Versuch I demonstrirt die Löslichkeit des Superphosphats in der einprocentigen Chlornatriumlösung. Der Ablauf 1 enthält in 50 cc 87.38% der wasserlöslichen Phosphorsäure der Solutionsschicht. Es erfolgt also — überschaut man auch die übrigen Abläufe dieses Versuchs — die Lösung der Superphosphatphosphorsäure durch die 1procentige Chlornatriumlösung jedenfalls langsamer, als durch destillirtes Wasser (cf. Tab. I und II Versuch I). Das Calciumcarbonat in einer Menge von 4 g hat viel weniger absorptiv als in der Versuchsreihe A gewirkt. Denn im Ablaufe 1 finden sich 28.98% $P_2O_5$. Bei den Ablaufproben 5, 6, 7 und 8 tritt der lösende Einfluss des Chlornatriums mit der Länge seiner Einwirkungsdauer auf die Absorptionsphosphate deutlich hervor. Besteht das Absorbens dagegen aus 20 g $CaCO_3$, so tritt durch das Chlornatrium eine Erhöhung der Absorptionsgrösse ein; es enthalten die ersten 50 cc nur 5.81% $P_2O_5$. Das Chlornatrium setzt sich jedenfalls theilweise mit dem Calciumcarbonat um, so dass der Kalk auch als gelöstes Chlorcalcium mit der Monocalciumphosphat- und Phosphorsäurelösung zusammentrifft. Diese constatirte günstige Wirkung des Chlornatriums muss durch eine höhere Concentration seiner Lösung noch gesteigert werden, freilich unter der Voraussetzung, dass die genügende Kalkmenge vorhanden ist. Wie weit diese Behauptung zutrifft, wird die nächste Versuchsreihe darthun. Versuch IV ergiebt wieder eine etwas höhere Absorption als Versuch II; es sind in Lösung 26.09% $P_2O_5$. Auch die Sesquioxydhydrate sind in ihrem Bindungsvermögen durch Chlornatrium günstig beeinflusst worden, denn für Ablauf 1 von Versuch V berechnen sich 65.90% $P_2O_5$. Ebenso, wie im vorher-

gehenden Falle, ist auch dann, wenn die Absorptionsschicht Sesquioxydhydrate und $CaCO_3$ enthält, die Bindungsenergie der ersteren durch das Chlornatrium gesteigert; im Ablauf 1 findet man 9.95% $P_2O_5$. Nimmt man das Ergebniss von Versuch II als Mass für die Bindungsenergie des Calciumcarbonats in Versuch VI, so entspricht der der Sesquioxydhydrate eine Phosphorsäuremenge von 0.24038 g (ca. 19%). Die höhere Absorption lässt *sich* auch bei den nächstfolgenden Ablaufproben erkennen (cf. Versuch VI und II).

Versuchsreihe C.

Die 2procentige Chlornatriumlösung enthält 83.38% der Superphosphatphosphorsäure als Ablauf 1 von Versuch I. Es bestätigt sich auch hier die etwas geringere Löslichkeit des Superphosphats in der Chlornatriumlösung als in destillirtem Wasser. 4 g $CaCO_3$ äussern in diesem Falle eine etwas grössere Bindungskraft als bei der Einwirkung einer einprocentigen Chlornatriumlösung; denn 50 cc Ablauf halten 25.40% $P_2O_5$. Die Bindungsenergie durch 20 g in der Absorptionsschicht vertheiltes Carbonat ist die grösste, die überhaupt bei allen ausgeführten Versuchen beobachtet ist. Auch hat damit das bei Gelegenheit der vorigen Versuchsreihe Wahrgenommene volle Bestätigung gefunden. Der Ablauf 1 enthält nämlich ca. 3.7% $P_2O_5$. Eine Steigerung der Absorption, hervorgerufen durch bessere Vertheilung des Carbonats rsp. Vermehrung der Flüssigkeitsbahnen infolge der Orthoclaszumischung tritt nicht ein, sondern vielmehr eine Verminderung derselben, denn der Gehalt der Lösung an $P_2O_5$ berechnet sich zu 27.81%. Ablauf 1 des Versuches V hält 69.30% $P_2O_5$. Versuch VI ergiebt 10.69% $P_2O_5$. Legt man wieder das Resultat von Versuch II zu Grunde

## Tabelle III. Versuchsreihe C.

### Zweiprocentige Chlornatriumlösung.

| Zeit-intervall der Abläufe. hor. | Nummer der Ablaufproben. | Phosphorsäuregehalt der Ablaufproben der Versuche I—VI. g pro 50 cc. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Abspts.: 310 g Sd. | II. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Abspts.: 298 g Sd. + 4 g $CaCO_3$. | III. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Abspts.: 252 g Sd. + 20 g $CaCO_3$ | IV. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Abspts.: 290 g Sd. + 4 g $CaCO_3$ + 4 g Orthoclas. | V. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Abspts.: 309 g Sd. + 2 g $R_2(OH)_6$. | VI. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Abspts.: 297 g Sd. + 4 g $CaCO_3$ + 2 g $R_2(OH)_6$. |
| 0 | 1 | 1.05344 | 0.32096 | 0.04672 | 0.35136 | 0.87552 | 0.13504 |
| 0 | 2 | 0.0861 | 0.0163 | 0.0071 | 0.0269 | 0.13581 | 0.01357 |
| 3 | 3 | 0.0112 | 0.0068 | 0.00525 | 0.0058 | 0.01984 | 0.00493 |
| 12 | 4 | 0.00416 | 0.0035 | 0.00307 | 0.00512 | 0.00614 | 0.003 |
| 24 | 5 | 0.004 | 0.00224 | 0.00224 | 0.0024 | 0.0041 | 0.00256 |
| 48 | 6 | 0.00435 | 0.00237 | 0.0037 | 0.0034 | 0.0029 | 0.00256 |
| 100 | 7 | 0.0029 | 0.0057 | 0.004 | 0.00685 | 0.002 | 0 00256 |
| 200 | 8 | 0.0024 | 0.00314 | 0.0027 | 0.00314 | 0.00141 | ca. 0.002 |
| Summa | | 1.16855 | 0.36101 | 0.07478 | 0.40497 | 1.04772 | 0.16622 |

Falle zu sein pflegte, zur Folge gehabt (22.95%). Die Sesquioxydhydrate haben die Absorptionswirkung des Calciumcarbonats nur um 0.043 g $P_2O_5$ erhöht. — Als Bemerkung ist bei vorliegender Versuchsreihe noch Einzelnes hinzuzufügen. Der Ablauf 1 des Versuches II wurde in drei Theilen gesammelt. Besondere Kölbchen dienten zum Auffangen zunächst von 10 cc, dann von 30 cc und schliesslich der noch restirenden 10 cc. Die Phosphorsäurebestimmungen sind in diesen Theilabläufen mit folgenden Resultaten ausgeführt worden. Der erste Drittelablauf (10 cc) enthielt 0.17024 g $P_2O_5$, der *zweite* (30 cc) 0.13709 g und der dritte (10 cc) 0.02559 g $P_2O_5$, Es traten also sehr bedeutende Concentrationsunterschiede in den Theilen eines und desselben Ablaufes auf.

Die Probe 9 der Versuche V und VI wurde bei der Behandlung der betreffenden Versuchsschichten mit destillirtem Wasser erhalten, nachdem vorher zur Verdrängung der Salpeterlösung 200 cc Wasser durchgesickert waren.

Die Abläufe 8 und 9 besitzen einen nahezu gleichen Phosphorsäuregehalt, der auch bei längerer Einwirkungsdauer des destillirten Wassers nahezu constant blieb.

Was die auflösende Wirkung des Salpeters in Bezug auf die Absorptionsproducte anbelangt, so muss zugegeben werden, dass sie bei keinem Versuche auffällig ist.

**Versuchsreihe E.**

Als Lösungsmittel des Superphosphates wurde eine Kalisalpeterlösung, die 1,9688 g $KNO_3$ pro 100 g enthielt, benutzt. Die Phosphorsäuremenge von Ablauf 1 des Versuches I beträgt 89.66%. Das bei der Summirung der Phosphorsäuremengen der einzelnen Abläufe dieses Versuches erhaltene Plus an löslicher Phosphorsäure (ca. 6 mg) braucht nicht auf Bestimmungsfehler zurückgeführt zu

## Tabelle V. Versuchsreihe E.

### Kalisalpeterlösung: 1.9688 g pro 100 g.

| Zeitintervall der Abläufe. hor. | Nummer der Ablaufproben. | Phosphorsäuregehalt der Ablaufproben der Versuche I—VI. g pro 50 cc. | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | I. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Absptz.: 310 g Sd. | II. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Absptz.: 298 g Sd. + 4 g $CaCO_3$ | III. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Absptz.: 252 g Sd. + 20 g $CaCO_3$. | IV. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Absptz.: 290 g Sd. + 4 g $CaCO_3$ + 4 g Orthoclas. | V. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Absptz.: 309 g Sd. + 2 g $R_2(OH)_6$. | VI. Solts.: 120 g Sd. + 6 g Superpht. — Absptz.: 297 g Sd. + 4 g $CaCO_3$ + 2 g $R_2(OH)_6$. |
| 0 | 1 | 1.1328 | 0.83296 | 0.12083 | 0.56896 | 0.93632 | 0.20352 |
| 0 | 2 | 0.0804 | 0.06874 | 0.00986 | 0.0608 | 0.08474 | 0.01926 |
| 3 | 3 | 0.0165 | 0.01498 | 0.0064 | 0.01965 | 0.01997 | 0.0058 |
| 12 | 4 | 0.0120 | 0.0066 | 0.00378 | 0.00858 | 0.01075 | 0.0027 |
| 24 | 5 | 0.01024 | 0.00397 | 0.00288 | 0.00595 | 0.00627 | 0.00237 |
| 48 | 6 | 0.0062 | 0.00237 | 0.00192 | 0.00294 | 0.00384 | 0.00179 |
| 100 | 7 | 0.0058 | 0.0022 | ca. 0.002 | ca. 0.002 | 0.00557 | ca. 0.002 |
| 200 | 8 | 0.0055 | ca. 0.002 | 0.0027 | 0.0023 | ca. 0.002 | 0.004 |
| Summa | | 1.26944 | 0.93382 | 0.15037 | 0.67118 | 1.06946 | 0.24144 |

werden, denn ausser der wasserlöslichen befand sich im Superphosphat auch noch wasserunlösliche Phosphorsäure.

Die absorptiven Substanzen binden meist noch weniger Phosphorsäure als bei Gegenwart der schwächeren Salpeterlösung. Der Ablauf 1 von Versuch II enthält 65.93% $P_2O_5$. Der Kalk von 20 g $CaCO_3$ hat immerhin in der Weise seine Affinität zur Phosphorsäure geltend machen können, dass nur 9.56% im Ablauf 1 verblieben sind. Analoges wiederholt sich auch in den übrigen Abläufen dieses Versuches. Nimmt man in Versuch IV wieder eine bessere Vertheilung des $CaCO_3$ an, so ist dadurch die höhere Absorptionsziffer erklärbar. Ablauf 1 hält nämlich 45.03% $P_2O_5$ gegenüber 65.93% jenes von Versuch II. Der Kalisalpeter hat auch die Bedingungsenergie der Sesquioxyde geschwächt, denn im Ablauf 1 werden 74.11% $P_2O_5$ gefunden. Bilden die Sesquioxyde und $CaCO_3$ zugleich die Absorbentien der Absorptionsschicht, so kann die Phosphorsäuremenge zu 16.1% $P_2O_5$ in dem Ablauf 1 bestimmt werden. Die Absorptionsziffer der Phosphorsäure stellt sich für die Sesquioxyde bei diesem Versuch auf 0.62944 g (sub D auf 0.043 g), wenn man das schon geläufige Verfahren anwendet. Dieses Resultat erheischt die Annahme, dass das Calciumcarbonat der Vermittler einer schnelleren Absorption der Phosphorsäure durch die Sesquioxyde gewesen ist.

Aus Rücksichten der leichteren Orientirung über die Ergebnisse der Versuchsreihen und der einzelnen Versuche innerhalb der ersteren füge ich noch eine Zusammenstellung, wie sie die Tabelle VI vorstellt, hinzu. Für



| Versuchsreihe. | Bezeichnung des Lösungsmittels. | Angaben der Ph[…]mtablaufes und zwar in Milligrammen ($a_\alpha$[…] Phosphorsäure ($a_\beta$—$g_\beta$); […]—$g_\gamma$). | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Versuch I. | | | […]h VI (V). | | | Versuch VII ( | | |
| | | $a_\alpha$ mg | $a_\beta$ % | $a_\gamma$ % | $b_\alpha$ m[…] | $f_\beta$ % | $f_\gamma$ % | $g_\alpha$ mg | $g_\beta$ % | |
| A | Destillirtes Wasser | 1265.4 | 100.16 | | 153.[…] | […]8.37 | 21.63 | 141.13 | 11.17 | 8[…] |
| B | Chlornatrium 1 pCt. | 1261.64 | 99.86 | | 424.[…] | […]6.69 | 23.31 | 163.04 | 12.90 | 8[…] |
| C | Chlornatrium 2 pCt. | 1168.55 | 92.49 | | 361.[…] | […]2.93 | 17.07 | 166.22 | 13.16 | 8[…] |
| D | Kalisalpeter ca. 1 pCt. | 1253.06 | 99.18 | | 378[…] | […]2.04 | 17.96 | 327.05 | 25.89 | 74 |
| E | Kalisalpeter ca. 2 pCt. | 1269.44 | 100.48 | | 933[…] | […]4.65 | 15.35 | 241.44 | 19.11 | 80 |

Anm. Die Bezeichnung mit einem Sternchen […]

jeden Einzelversuch der fünf Versuchsreihen findet sich hier die Angabe der Phosphorsäuremenge, die man durch Addition der Phosphorsäuregehalte sämmtlicher Ablaufproben des betreffenden Versuches erhält. Ferner sind diese Gewichtszahlen in Verhältniss zu dem Gesammtquantum an wasserlöslicher Phosphorsäure, die in der Solutionsschicht vorhanden war, gesetzt und die resultirenden Zahlen in einer zweiten Rubrik verzeichnet. Die bei letzterer Berechnung sich ergebende Differenz ist mit Ausnahme von Versuch I bei allen anderen als „absorbirt" in eine besondere Rubrik eingetragen worden. Die Procentzahlen für die ausgelaugte sowohl, als auch die absorbirte Phosphorsäure sind dann auf Tabelle VII durch Linien entsprechender Länge (1% = 1 mm) dargestellt worden, um ein unzweifelhaft übersichtliches Bild über die Gesammtresultate zu gewähren. Letztere geben noch zu folgenden Betrachtungen Anlass.

Vorausschicken muss ich, dass 6 g Superphosphat (cf. Analyse) 1263,4 mg wasserlösliche und 52,2 mg wasserunlösliche Phosphorsäure enthalten. Unter den gleichen Versuchsbedingungen ist durch die zweiprocentige Salpeterlösung das Maximum von Phosphorsäure aus dem Superphosphate in Lösung übergeführt worden. Ordnet man die Lösungsmittel nach der Abnahme ihrer Wirkungsfähigkeit, so folgt zunächst destillirtes Wasser, dann die einprocentige Chlornatriumlösung, die einprocentige Salpeterlösung und die zweiprocentige Chlornatriumlösung.

Die grösste Gegenwirkung in Bezug auf die Absorption der Phosphorsäure durch 4 g $CaCO_3$ äussert die zweiprocentige Salpeterlösung; die Reihe der übrigen Lösungsmittel gestaltet sich, wenn nach dem eben gegebenen Princip verfahren wird, in folgender Weise: einprocen-

tiges Chlornatrium, einprocentiger Salpeter, zweiprocentiges Chlornatrium und destillirtes Wasser. Letzteres ergiebt also die höchste Absorptionsziffer für die Phosphorsäure.

Der Erfolg des Strebens der Lösungsmittel, die Phosphorsäurebindung durch 20 g $CaCO_3$ zu hemmen rsp. aufzuheben, ist ein ähnlicher. Die Reihenfolge stellt sich folgendermassen: zweiprocentiger Salpeter, einprocentiges Chlornatrium, einprocentiger Salpeter, destillirtes Wasser und zweiprocentiges Chlornatrium. Die Lösuugsmittel ergeben kleinere Differenzen in Betreff ihres Gehaltes an Phosphorsäure.

Die folgende Rubrik, die die Versuche, deren Absorptionsschicht neben dem Sande aus 4 g Calciumcarbonat und 4 g Orthoclas zusammengesetzt ist, enthält, zeigt wieder erheblichere Abweichungen der Phosphorsäuresummen. Die Lösungsmittel wirken, wie folgt: die grösste Erniedrigung der Absorption bewirkt einprocentiger Salpeter, die geringste destillirtes Wasser und die Uebergänge von der grössten zur geringsten bilden zweiprocentiger Salpeter, einprocentiges Chlornatrium und zweiprocentiges Chlornatrium.

Der Phosphorsäureabsorption durch die Sesquioxyde arbeitet am meisten entgegen die zweiprocentige Salpeterlösung, minder zweiprocentiges Chlornatrium, noch minder einprocentiger Salpeter und destillirtes Wasser und am mindesten einprocentiges Chlornatrium, indem dabei relativ kleine Differenzen in den Phosphorsäuresummen auftreten.

Was die Wirkung der Lösungsmittel bei dem gleichzeitigen Bindungsvorgange der Phosphorsäure durch Sesquioxyde und Calciumcarbonat betrifft, so ergeben die

Zahlen des Versuches VII (VI), dass einprocentiger Salpeter die Maximalmengen von Phosphorsäure der Absorption entzieht, kleinere Mengen zweiprocentiger Salpeter, zweiprocentiges Chlornatrium und einprocentiges Chlornatrium und die Minimalquantitäten destillirtes Wasser.

Resumiren wir nun die erhaltenen Resultate.

1. Reiner Seesand hindert nicht die vollständige Auslaugung der Superphosphatphosphorsäure durch reines, chlornatrium- und salpeterhaltiges Wasser und zwar erfolgt die erste am schnellsten.
2. Orthoclas allein neben Seesand ist bei der Phosphorsäureabsorption indifferent.
3. Calciumcarbonat bindet schnell die wasserlösliche Phosphorsäure und setzt so ein Hinderniss ihrer weiten Verbreitbarkeit entgegen, freilich wohl in Mengen, die das Mehrfache des zur Bindung der mobilen Phosphorsäure erforderlichen Kalkquantums enthalten.
4. Gelangt durch Salzlösungen Phosphorsäure in Lösung, so sind bedeutend grössere Calciumcarbonatmengen erforderlich, um eine ähnliche Absorption zu veranlassen, wie sie bei der durch destillirtes Wasser in Gegenwart kleinerer Quanten dieses Absorptionsmittels gelösten beobachtet wird.
5. Die bessere Vertheilung des Carbonats ist von wesentlichem Einfluss auf die Grösse der Phosphorsäureabsorption.
6. Die Sesquioxydhydrate von Eisen und Aluminium sind höchst wirksame Factoren bei den Absorptionserscheinungen der Phosphorsäure und zwar sind ihre Absorptionsverbindungen noch beständiger gegen die

Einwirkung mancher Salzlösungen, als die gebildeten Calciumphosphate, was sich vorwiegend bei den Chlornatriumlösungen zeigt.

7. Sind genannte Sesquioxyde und Calciumcarbonat gleichzeitig vorhanden, so beobachtet man eine hohe Absorption der Phosphorsäure unter Entstehung von Verbindungen, die den angewendeten Lösungsmitteln grossen Widerstand leisten.
8. Chlornatriumlösungen, ein- und zweiprocentige, laugen aus dem Superphosphat unter den gleichen Bedingungen etwas kleinere Phosphorsäuremengen als destillirtes Wasser aus; sie vermindern ferner bis zu einem gewissen Minimalgehalt der Absorptionsschicht an Calciumcarbonat die Absorption der Phosphorsäure durch dieses Absorbens und zwar einprocentiges Chlornatrium meist in erheblicherem Masse als zweiprocentiges. Einprocentiges Chlornatrium erhöht die Absorption der Phosphorsäure durch die Sesquioxydhydrate, zweiprocentiges dagegen erniedrigt dieselbe, wenn man jene mit destillirtem Wasser zum Vergleich heranzieht. Die Bindungsenergie der gleichzeitig vorhandenen Absorptionsmittel „$CaCO_3$ und Sesquioxydhydrate" schwächen beide Chlornatriumlösungen in nahezu gleichem Masse. Sie lösen schliesslich mehr Phosphorsäure aus den entstandenen Absorptionsverbindungen als destillirtes Wasser auf.
9. Kalisalpeterlösungen, ein- und zweiprocentige, verhalten sich bezüglich des Lösens der Superphosphatphosphorsäure ähnlich wie die Chlornatriumlösungen. Die Absorption der Phosphorsäure durch alle angewendeten absorptiven Substanzen wird von salpeter-

saurem Kalium mehr verringert als von Chlornatrium, und zwar erweist sich in dieser Hinsicht die zweiprocentige Lösung in den meisten Fällen wirksamer als die einprocentige. Ferner werden die gebildeten Absorptionsverbindungen durch salpetersaures Kalium ebenso leicht, wie durch Chlornatrium, gelöst resp. umgesetzt.

10. Zwischen der Zunahme der Einwirkungsdauer der Lösungsmittel und dem ermittelten Phosphorsäuregehalt existirt in seltenen Fällen ein einfaches Verhältniss.

Zum Schluss sollen aus den gewonnenen Resultaten noch einige Folgerungen für die Praxis des Ackerbaues abzuleiten gesucht werden.

Soll also die wasserlösliche Phosphorsäure in den oberen Bodenschichten bleiben, so müssen bestimmte Mengen Kalk, Eisenoxyd und Thonerde in jenen vertheilt sein. Unter den Verbindungen, die unter solchen Umständen entstehen, kämen zunächst die Diphosphate in Betracht. Die Diphosphate können wohl unter sehr günstigen Verhältnissen die Phosphorsäure schützen vor der Entführung in Bodenschichten, die die unterirdischen Organe der Pflanzen meist nicht mehr erreichen, da solche Phosphate in reinem Wasser nur schwer, etwas leichter löslich aber in kohlensäurehaltigem Wasser und Salzlösungen sind. Letztere müssen nun, sei es, dass sie durch directe Zufuhr, sei es, dass sie durch Spaltung anderer Bodenbestandtheile in die Bodenlösung gelangen, gewöhnlich als circulirend angenommen werden und bilden daher Factoren, die auch bei dem Absorptionsvorgange der Phosphorsäure nicht unbeachtet bleiben dürfen. Wie gross ihr Einfluss auf den Absorptionsvorgang und

die Producte desselben ist, wird deutlich genug aus den Versuchsergebnissen dieser Abhandlung hervorgehen; doch möchte ich auch nicht verschweigen, dass nur in einigen Fällen die Bodenlösungen die Concentrationen der Versuchslösungsmittel besitzen werden.

Käme auch die Phosphorsäure eines gleichartigen Superphosphates durch die Einwirkung der in Rede stehenden Salzlösungen etwas langsamer als durch reines Wasser in Lösung, so vermöchten jene andererseits im kalk- oder sesquioxydarmen Boden die Phosphorsäureverluste noch bedeutender zu gestalten. Erst durch einen grösseren Kalkvorrath könnte dem Phosphorsäureabgange ein mehr oder minder wirksames Hinderniss entgegengestellt werden, das dann bei Kalkreichthum sogar dahin wirken könnte, dass eine bedeutendere Absorption, als sie bei reinem Wasser beobachtet wird, einträte. Dieselbe Absorptionsgrösse wäre auch in dem Falle, dass gleichzeitig kleinere wirksame Mengen Calciumcarbonat und Sesquioxydhydrate sich vorfänden, nahezu zu erwarten. Salpeterlösungen würden aber die unter letzteren Umständen auftretende Absorptionsgrösse noch bedeutend herabsetzen.

Es lässt sich also — vorausgesetzt, dass alle anderen Vegetationsbedingungen vorhanden sind — nur dann eine Düngewirkung der Superphosphate erhoffen, falls grosse Mengen Kalk oder geringere Kalk- und Sesquioxydmengen gut in der Sandackerkrume vertheilt sind und nicht etwa gleichzeitig zu viel Nitrate zur Verwendung kommen oder im Boden sich bilden können. Anderenfalls muss entweder von der Anwendung der Superphosphate auf diluvialen Sandböden abgesehen werden, oder es muss auch zugleich für die Zufuhr von Absorptionsmitteln gesorgt werden. Diese Deductionen könnten

am besten durch richtig angestellte Düngungsversuche zu Thatsachen werden. Solche Versuche wurden auch im Verein mit den vorliegenden geplant, doch hinderte mich an ihrer Ausführung die allzu grosse Inanspruchnahme meiner Zeit durch jene.

In Betreff der Verbindungsform der Phosphorsäure, die aus dem Superphosphat in Lösung gelangt, mit dem Kalk des Bodens lässt sich auf Grund mehrerer Versuche von Ritthausen[1]) und Weilandt[2]) etwas Genaueres angeben. Die Umwandlung des Monocalciumphosphates geht zunächst nur bis zum Diphosphat und zwar erfolgt sie schnell oder langsam je nach der grösseren oder geringeren feinen Zertheilung der Kalkpartikelchen. Nach Ritthausen verhalten sich alle Mergel gegen Phosphorsäurelösungen, wie chemisch gefällter, fein zertheilter kohlensaurer Kalk, was durch Weilandt vollkommen bestätigt wird. Nach Weilandt's Untersuchungen sind die krystallinischen Mineralien am widerstandsfähigsten.

Durch beide Arbeiten wird auch bewiesen, dass die Einwirkung der Carbonate sehr erheblich unterstützt und selbst beschleunigt wird durch gleichzeitig einwirkende Kohlensäure, die, Calciumcarbonat lösend, die Bildung von schwerer mobilem Calciumphosphat befördert.

Das zunächst entstandene Diphosphat scheint dann allmählich weiter in Triphosphat umgewandelt zu werden, wobei die Phosphorsäure ihre Löslichkeit in citronensaurem Ammoniak, aber nicht in einprocentiger Citronensäure einbüsst. Womit der Umwandlungsprocess sein Ende erreicht, ob schliesslich die vollständige Umsetzung

1) Landw. Vers.-Stat. Bd. XX, 1877, pag. 401. 2) Landw. Vers.-Stat. Bd. XXXIV, 1887, pag. 207.

des Diphosphats in das Triphosphat erfolgt, ist noch genauer zu untersuchen [1]).

Analoge Verbindungen, wie zwischen Phosphorsäure und Kalk, sind auch zwischen ersterer und den Sesquioxyden von Eisen und Aluminium anzunehmen.

Forschungen, die auf die Ermittelung der durch solche Umsetzungsvorgänge entstehenden Phosphorsäureverbindungen gerichtet sind, werden unzweifelhaft eminente Dienste der Düngerlehre leisten.

---

1) Cf. R. Sachsse, Lehrbuch der Agriculturchemie, 1888, pag. 590.

---

**Berichtigungen.**

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Seite | 16 | Zeile | 2 | von unten | statt | ausgefüllt . . . | aufgefüllt. |
| „ | 37 | „ | 3 | „ oben | „ | staatgehabt . . . | stattgehabt. |
| „ | 44 | „ | 8 | „ oben | „ | continno . . . . | continuo. |
| „ | 46 | Rubrik 3 gilt die Klammer für die Zahlen 0.00771 und 0.009. | | | | | |
| „ | 54 | Zeile 8 von unten soll es heissen „sich im Ablauf 1 54.43 Theile“ | | | | | |
| „ | 58 | „ | 14 | „ oben | statt | Bedingungsenergie | Bindungsenergie. |

eihe C.

